

أ. كروشكوف  
أ. ياروسلافتسيف











دار الميهر  
للطباعة والنشر

А.П. Крешков, А.А. Ярославцев

# КУРС АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Книга вторая  
КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ  
АНАЛИЗ

Под общей редакцией А.П. Крешкова

Издательство «Химия»-Москва

ا. كيشكوف  
ا. ياروسلافسيف

# الكيمياء التحليلية

الجزء الثالث  
التحليل الكمي

ترجمة  
الدكتور عيسى مسوح

دار « مير » للطباعة والنشر  
الاتحاد السوفيتي - موسكو

### ابها القارئ العزيز!

تصدر دار «مير» للطباعة والنشر مختلف الكتب العلمية والفنية المختارة من افضل المراجع الجامعية وكذلك بعض الكتب العلمية المبسطة. وهذه الكتب تصدر باللغة العربية وغيرها من اللغات الأجنبية الاخرى .  
وسر الدار معرفة رأيكم في هذه الكتب وتكون شاكرة لكم لو ابدىتم لها ملاحظاتكم حول مضمونها وترجمتها وتصميمها الفني.  
يرجى إرسال الطلبات إلى الوكلاء المعتمدين لدى مؤسسة «ميجدونارودنايا كنيغا» السوفيتية، موسكو ٢٠٠ .

عنوان دار «مير»:

الاتحاد السوفيتى موسكو ١١٠

بيرو ريجسكى بيروبولوك رقم ٢

На арабском языке

ترجمة الدكتور عيسى مسوح

© حقوق الترجمة الى اللغة العربية محفوظة لدار «مير»

١٩٨٢



## الباب الأول

### التحليل الوزنى

#### أ - الأسس النظرية وتقنية التحليل الوزنى

##### بند ١ - القياسات الوزنية

التحليل الوزنى طريقة فى التحليل الكى تعتمد على تقدير التركيب الكى للمادة المدروسة عن طريق القياس المباشر للكتلة وزناً .

**الوزن والكتلة :** يتم التأثير المتبادل الكيمايى بين جميع المواد بنسب كمية معينة . وتقاس كمية المادة بالكتلة . والكيلوجرام ( كج ؛ kg ) هو وحدة القياس الأساسية للكتلة فى النظام الدولى للوحدات ( SI ) .

إن وزن الجسم هو قوة يضغط بها هذا الجسم المعنى على نقطة الارتكاز . ووحدة قياس القوة فى النظام ( SI ) هى النيوتن . ووزن الجسم ، بخلاف كتلته ليس ثابتاً ، وإنما يتغير بتغير المسافة بينه وبين مركز الجاذبية الأرضية . فوزن الجسم على خط الاستواء أقل منه فى القطبين الشمالى والجنوبى . وهو يساوى الصفر فى منطقة انعدام الوزن فى الفضاء الكونى .

يعبر عن العلاقة بين وزن الجسم (  $p$  ) وكتلته (  $m$  ) بالمعادلة التالية :

$$p = mg$$

حيث  $g$  عجلة الجاذبية الأرضية فى النقطة المعنية .

وطبيعى أن يهتم المحلل الكيمايى بكتل المواد المتفاعلة وليس بأوزانها .

وعند إجراء التحاليل بالطريقة الوزنية يجب أن تكون قياسات الكتلة دقيقة جداً ، الأمر الذى يتحقق بواسطة جهاز قياس دقيق جداً هو الميزان التحليلى . تقسم القياسات الوزنية إلى ثلاثة أنواع أساسية .

تتنمى إلى النوع الأول القياسات الوزنية التى يتم بموجبها فصل الجزء المطلوب عن المادة المدروسة فصلاً كيمياً \* ثم وزنه .

وهكذا تقاس نسبة المحتوى الرمادى فى الفحم الحجري . وهذا تحليل هام يجرى غالباً فى مخابر المصانع وذلك لأن الشوائب المعدنية ، التى يتألف منها الرماد ، تشكل الجزء الضار فى الوقود ، فهى لا تعطى حرارة أثناء احتراق الوقود كما أنها توسخ الفرن .

ولإجراء هذا التحليل توزن بدقة كمية قليلة (وزنة) من عينة الفحم الحجري المراد تحليله .

نحرق فى البوتقة وزنة الفحم الحجري ، وبمحصر المتبقى منها إلى أن تثبت كتلة الرماد المتبقى ، الذى يوزن بعد ذلك بدقة . فبمعرفة كتلة كل من الوزنة والرماد نحسب نسبة كل منهما . ويعين المحتوى الرمادى (كمية الرماد بالنسب المئوية) بحساب بسيط :

$$\begin{aligned} \text{الوزنة} - 100 \% \\ x \% - \text{كتلة الرماد} \\ x = \frac{\text{كتلة الرماد} \times 100}{\text{الوزنة}} \% \end{aligned}$$

تتنمى إلى النوع الثانى من القياسات الوزنية القياسات التى يتم بموجبها فصل الجزء المكون (العنصر) المراد قياسه فصلاً كاملاً ثم وزن القسم المتبقى بعد ذلك . ويعتبر قياس رطوبة المواد من التحاليل المألوفة التى تجرى بهذه الطريقة .

تجرى القياسات الوزنية فى هذين النوعين بسهولة نسبياً . إلا أنه يتعذر فى أغلب الحالات فصل الجزء المكون المراد قياسه فى حالة نقية من المادة الخاضعة للتحليل . فمثلاً ، يصعب فصل الكبريت من الفحم الحجري ثم وزنه . وهذه الحالات تنسب إلى نوع ثالث من القياسات الوزنية ، أكثر تعقيداً .

---

\* الفصل «كيمياً» يعنى فصل الجزء المكون للمادة المدروسة فصلاً كاملاً تقريباً وذلك بالدرجة التى تسمح بها الوسائل المخبرية وخواص المادة المعنية . هذا وسيكرر تعبير الفصل «كيمياً» أثناء الكلام فيما بعد .

وعند إجراء القياسات الوزنية من النوع الثالث يربط كميًا الجزء المكون (العنصر) المراد قياسه في مركب كيميائي بحيث يمكن فصله ووزنه وهو متحد معه . وينبغي أن يكون تركيب هذا المركب معينا بدقة ، أى أن يعبر عنه بصيغته الكيميائية ، ويجب أن يكون خاليا من أية شوائب غريبة . هذا ويسمى المركب الذى يوزن معه العنصر المراد قياسه بالصيغة الوزنية .

وفي المثال السابق ، حيث لا يمكن عمليا فصل الكبريت بحالة نقية ، تعالج وزنة عينة الفحم بحيث يصبح الكبريت كله متحداً فى الأيونات  $SO_4^{2-}$  ، التى ترسب على شكل كبريتات الباريوم . وإنطلاقاً من كمية  $BaSO_4$  تعين بسهولة كمية الكبريت فى الوزنة وذلك لأن كل ذرة من الكبريت يقابلها جزيء واحد من  $BaSO_4$  . فلحساب كمية الكبريت الموجودة فى الوزنة تجرى العملية التالية :

$$\begin{array}{l} \text{كتلة الكبريت} - \text{كتلة } BaSO_4 \\ \text{كتلة الكبريت} = \frac{\text{كتلة } BaSO_4 \times 32.06}{233.40} \end{array}$$

$$32.06 \quad : \quad 233.40$$

حيث 32.06 الوزن الذرى للكبريت ،  
233.40 الوزن الجزيئى لكبريتات الباريوم .

وعندما تقدر كتلة الراسب المتكون من  $BaSO_4$  بالجرامات فإن كمية الكبريت المحسوبة تقدر بالجرامات أيضا . هذا ونحسب النسبة المئوية للكبريت فى العينة بالتناسب التالى :

$$\begin{array}{l} \text{الوزنة} - 100 \% \\ \text{كتلة الكبريت} - \% \end{array} \quad x = \frac{\text{كتلة الكبريت} \times 100}{\text{الوزنة}} \%$$

إذن ، فلتحويل الكمية المطلقة من العنصر المراد قياسه (الكبريت فى مثالنا هذا) إلى نسبة مئوية تضرب كتلة العنصر المعبر عنها بالجرامات بالعدد ١٠٠ ثم يقسم الناتج على كتلة الوزنة :

$$x = \frac{BaSO_4 \text{ كتلة} \times 32.06}{233.40} \times \frac{100}{\text{الوزنة}} \%$$

ولتلافى الأخطاء أثناء إجراء القياسات الكمية يجب على المحلل الكيميائي أن يفكر ملياً في خطة العمل وذلك قبل الشروع في عملية التحليل .

فمثلاً ، عند تعيين كمية الباريوم في المعدن باستخدام حمض الكبريتيك ككاشف مرسب يجب على المحلل الكيميائي أن يأخذ بعين الاعتبار أنه قد تترسب مع  $\text{BaSO}_4$  كبريتات العناصر الأخرى من المجموعة التحليلية الثانية . فإذا لم يراع ذلك ، حصل على راسب مؤلف من خليط من كبريتات الباريوم والاسترنتيوم والكالسيوم . فكتلة هذا الراسب لن تساوى كتلة كبريتات الباريوم فقط وبالتالي تظهر النتيجة خاطئة تماماً .

وإذا حمصت الوزن الرطبة عند تعيين نسبة  $\text{CO}_2$  في عينة الجير (الطباشير) ، فإن ماء الرطوبة ينطلق مع  $\text{CO}_2$  وتكون النتيجة غير صحيحة . فلتفادى مثل هذه الأخطاء يجب أن تراعى بدقة القاعدة العامة في التحليل الكمي وهي أنه : قبل الشروع في تعيين نسبة أى عنصر من عناصر المادة الخاضعة للتحليل يجب أن تفصل جيداً من وزنة العينة المأخوذة جميع العناصر الأخرى التي تسلك في عملية التحليل المعنى سلوكاً مماثلاً لسلوك العنصر المراد تعيينه أو أن تتخذ تدابير خاصة تحول دون انطلاق هذه العناصر مع العنصر المعنى .

إن وجود الشوائب في الكواشف المستعملة هو السبب الشائع في ارتكاب الأخطاء في عمليات التحليل الكمي . فمثلاً ، إذا استعملت أثناء تعيين نسبة الكبريت في الفحم الحجري كواشف تحتوي على الأيونات  $\text{SO}_4^{2-}$  فإنه يحصل بالترسيب على كمية من الراسب أكبر من الكمية التي يمكن أن تتكون من الكبريت الموجود في وزنة المادة المحللة وبالتالي ستكون كمية الكبريت المكتشفة أكبر من الكمية الحقيقية . ولهذا يجب استخدام كواشف نقية بالدرجة المطلوبة ولم يطرأ عليها تغير أثناء حفظها (انظر الكتاب الأول « التحليل الكمي » ، الباب الأول ، بند ١١) .

## بند ٢ - قواعد إجراء الحسابات

إن الشرط الهام كي تكون نتائج التحليل دقيقة لا ينحصر في تنفيذ العملية بشكل صحيح وإجراء القياسات بدقة وإنما يتطلب أن تكون الحسابات صحيحة

أيضا . والحسابات أهم ما يقوم به المحلل الكيميائي يوميا . فالخطأ الرياضي المرتكب لدى حساب نتائج التحليل يخفض من قيمة العمل كله الذى غالبا ما يتطلب إنجازا جهداً كبيراً ووقتاً طويلاً . ولهذا ، فإنه يتوجب على المحلل الكيميائي أن يجرى الحسابات بصحة ودقة متذكراً أن الخطأ فى الحساب \* يكافئ الخطأ فى التحليل .

**دقة القياس :** لابد وأن توافق دقة القياسات المنفذة فى عملية التحليل الدقة المتوخاة من النتيجة . إذ أن عدم الدقة الكافية فى القياس يقلل من دقة النتيجة . ومن ناحية أخرى ، فإن إجراء القياسات بمزيد من الدقة لا يمرر له يأخذ من المحلل الكيميائي وقتاً إضافياً .

ويجب أن تجرى القياسات التى لا تدخل نتائجها فى الصيغة الحسابية للنتيجة النهائية للتحليل بصورة تقريبية جداً وبسرعة ، وبدقة أقل بكثير من دقة تلك القياسات التى ستستخدم مباشرة فى حساب النتيجة النهائية .

وتجرى حسابات النوع الأول على الورقة وبدقة تصل إلى رقم أو رقمين بعد الصفر . أما الحسابات الثانية ، فتجرى بدقة تصل إلى أربعة أو خمسة أرقام بعد الصفر وذلك بواسطة جداول اللوغاريتم أو الآلات الحاسبة .

### بند ٣ - العينة الوسطية

يتطلب إجراء التحليل العينة الوسطية كيميائية كمية قليلة جداً من المادة المدروسة تبلغ عادة ١ جرام تقريباً . وفى الوقت نفسه يحصل غالباً فى المصنع على مئات بل وآلاف الأطنان من هذه المادة . فكيف يؤخذ من مئات الأطنان جرام واحد من المادة ونحن على يقين تام من أن تركيب العينة المأخوذة لا يختلف عن التركيب الوسطى للدفعة كلها ؟ فإذا توصل المحلل الكيميائي إلى نتيجة مفادها أن الفحم الحجري ، مثلاً ، الوارد إلى المصنع يحوى ١٠ ٪ رماد فإنه يضمن بهذه

---

\* أ . ياروسلافسكيف « مجموعة مسائل ونماذج فى الكيمياء التحليلية » .

النتيجة أنه عندما تحرق كمية الفحم كلها البالغة ١٠٠٠ طن مثلاً فسيق ١٠٠ طن من الرماد . وإنطلاقاً من ذلك تحسب كمية الفحم اللازمة لإنتاج طن واحد من المنتج . وإذا بقيت بالفعل كمية من الرماد أكبر من الكمية المحسوبة فإن الفحم لن يعطى كمية الحرارة المتوقعة ، وستصرف منه كمية أكبر من الكمية المحسوبة .

ويجب على المحلل الكيميائي أن يفهم بوضوح أن تحليل قطعة من المادة مأخوذة عرضاً من الدفعة لا فائدة منه ، نظراً لأن تركيب هذه القطعة سيختلف دوماً عن تركيب الدفعة كلها .

ويطلق اسم دفعة المادة على كميتها كلها الواردة مرة واحدة إلى مستودع المصنع والمسجلة فيه على وثيقة واحدة .

ولكى لا يحدث أثناء إجراء التحليل بشكل صحيح تباين بين تركيب العينة المأخوذة للتحليل و تركيب دفعة المادة كلها ، تؤخذ عينة وسطية من هذه الدفعة .

وتعرف العينة الوسطية للمادة المحللة بأنها كمية قليلة من هذه المادة يتطابق تركيبها مع تركيب الدفعة كلها ، التي أخذت منها العينة .

وتتحدد طريقة اختيار العينة الوسطية بعدة عوامل هي : الحالة الفيزيائية للمادة ( صلبة أو سائلة أو غازية ) وبنيتها ( قطع كبيرة أو صغيرة أو حبيبات أو مسحوق أو ما شابه ذلك ) وطريقة تعبئتها ( في علب أو أكياس أو براميل أو مكومة بدون تعبئة ) ووسيلة نقلها ( في القطارات أو مواعين النقل المائية ) وحجم الدفعة . وبما أن نتيجة التحليل تتعلق إلى حد ما بطريقة اختيار العينة الوسطية ، فإن هذه الطريقة ( وطريقة التحليل أيضاً ) مبنية بدقة لكل منتج في المواصفات الحكومية .

ويقوم اختيار العينة على العمليات التالية :

التحضير الأولي للعينة الوسطية : تؤخذ من أماكن مختلفة من دفعة المادة الكمية اللازمة منها . وتخلط جيداً المادة المأخوذة كلها لتحضير العينة الوسطية .

التخفيض الأول : يحصل بعد التحضير الأولي على كمية كبيرة من العينة . ولهذا تخفض هذه الكمية حيث تستخدم عادة لهذا الغرض طريقة الأرباع . تجمع المادة المأخوذة كلها في كومة غير مرتفعة ومستطيلة الشكل ثم تقسم قطرياً إلى أربعة

أقسام . يطرح جانباً القسمان المتقابلان ويجمع القسمان المتبقيان في كومة مستطيلة تقسم من جديد إلى أربعة أقسام . وهكذا تكرر العملية أربع مرات تقريباً إلى أن تنخفض كمية العينة حتى ١٠٠ - ١٢٠ كج .

الطحن الأولى للعينة : تطحن العينة المختارة ، حيث تستعمل لهذا الغرض في أغلب الأحيان الطواحين الكروية .

تخفيض وطحن العينة مرة ثانية : بعد الطحن الأولى تخفض كمية العينة من جديد وذلك بتكرار طريقة الأربع ثلاث أو أربع مرات إلى أن يبقى من المادة ٤ - ٦ كج .

وبعد ذلك تطحن العينة المخفضة في طواحين صغيرة قرصية حيث تحول هنا إلى مسحوق ناعم .

تخلط جيداً العينة المخضرة بهذا الشكل ، وتؤخذ منها ثلاث عينات صغيرة كتلة كل منها ٥٠٠ - ٨٠٠ جرام . توضع هذه العينات في قوارير محكمة السد وتلتصق عليها بطاقات يسجل فيها اسم المادة وكتلتها والجهة الموردة ورقم العقد وأرقام الفواتير (البوالص) وتاريخ أخذ العينة واسم الشخص الذى قام بذلك .

ترسل إحدى القوارير إلى المخبر لتحليلها وتحفظ القارورة الثانية في مستودع العينات ، وذلك لاستخدامها عند الحاجة إلى اجراء التحليل مرة أخرى . أما القارورة الثالثة المسماة بقارورة التحكم ، فتحفظ حتى تستهلك المادة كلها أو حتى يتسلمها نهائياً المصنع المستهلك .

#### بند ٤ - الوزن . حساب الوزن

تعرف الوزن بأنها كمية صغيرة من المادة المحللة الموزونة بدقة وتؤخذ من العينة الوسطية للمادة ، وهي التى تتعرض كمياً أثناء التحليل لجميع العمليات الضرورية . وتكون الوزن عادة صغيرة حيث تتراوح من أعشار الجرام إلى عدة جرامات .

يؤثر مقدار الوزن تأثيراً محسوساً على دقة نتيجة التحليل . ونذكر على سبيل المثال أنه لتعيين رمادية الفحم أخذت وزنتان الأولى ٠,١٠٠٠ جرام والثانية

١٠,٠٠٠ جرام . ووزن القمم المتبقى بعد حرق الفحم وتحميص الرماد . وعند إجراء التحليل بشكل صحيح يتعين الخطأ بدقة الوزن . فالوازين التحليلية تعطي في الحالتين خطأ واحداً هو ٠,٠٠٠٢ جرام . وسيعادل هذا الخطأ في الوزن منسوباً إلى كتلة الوزنة الأولى :

$$\frac{0.1000 - 100 \%}{0.0002 - x \%} \quad x = \frac{0.0002 \times 100}{0.1000} = 0.2 \%$$

وميساوى في الحالة الثانية :

$$\frac{10.0000 - 100\%}{0.0002 - x\%} \quad x = \frac{0.0002 \times 100}{10.0000} = 0.002\%$$

إذن ، سيكون الخطأ في الحالة الثانية أقل منه في الحالة الأولى . وهذا يعنى أنه كلما ازدادت الوزنة ازدادات الدقة النسبية لنتيجة التحليل .

ويمكن التعبير عن خطأ التحليل بالقيمة المطلقة أو النسبية . ويقدر الخطأ المطلق بالجرامات ، في حين يعبر عن الخطأ النسبي بالنسب المئوية من مجموع القيمة المقاسة (أى من قيمة الوزنة في مثالنا هذا) .

إن الخطأ المطلق في الحالتين المذكورتين أعلاه واحد (٠,٠٠٠٢ جرام) بينما يكون الخطأ النسبي في الحالة الأولى (٠,٢ %) أكبر بمائة مرة منه في الحالة الثانية (٠,٠٠٢ %) .

ولكن استخدام وزنات كبيرة له جوانب سلبية . فمعالجة الوزنة الكبيرة كميا أصعب بكثير ، وتحتاج وقتاً طويلاً . فنرى مثلاً أن تحميص وزنة كبيرة يزيد كثيراً من الوقت اللازم للتحليل ، ويتسبب في فصل العناصر القابلة للاحتراق من الوزنة فصلاً غير كامل ، الأمر الذى يؤدى إلى نتيجة أعلى من النتيجة الحقيقية . ولهذا يحسب مقدار الوزنة الأكثر ملاءمة في كل حالة على حدة .

وفي القياسات الوزنية من النوعين الأول والثاني (ص ٦) يجب أن نختار الوزنة بحيث تتراوح كمية العنصر المقصود منها والمراد قياسه من ٠,١ جرام إلى ٠,١ جرام .



إذن ، فلحساب مقدار الوزن حساباً صحيحاً يجب معرفة الصيغة الكيميائية للمادة المحللة أو النسبة التقريبية للعنصر المراد قياسه في العينة .

مثال ١ : ما هي الوزن الواجب أخذها من عينة الفحم الحجري وذلك لتعيين رمادية هذا الأخير علماً بأن رمادية الفحم المتوقعة تبلغ حوالى ١٠ ٪ ؟  
إن كمية الجزء المراد قياسه (الرماد) في العينة أقل من كمية المادة الأساسية (الفحم) ولهذا نأخذ معياراً أكبر للجزء المراد فصله أى ٠,١ جرام وليس ٠,٠١ جرام ، وإلا تكون الوزن صغيرة جداً . نكتب التناسب التالى :

$$\begin{array}{l} 0.1 \text{ g} - 10 \% \\ x \quad \quad \quad - 100 \% \end{array} \quad x = \frac{0.1 \times 100}{10} = 1 \text{ g}$$

إذن يجب أخذ وزن مقدارها ١ جرام .

مثال ٢ : ما هي الوزن الواجب أخذها من عينة الصودا البلورية التجارية وذلك لتعيين ماء التبلور فيها ؟

لحساب الوزن هنا يمكن الاستعانة بالصيغة الكيميائية للهيدرات المتبلورة لكريونات الصوديوم التى تتألف منها أساساً الصودا البلورية التجارية .  
نكتب التناسب التالى :

$$\begin{array}{l} \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} \quad 10\text{H}_2\text{O} \\ 286.14 \quad - \quad 180.15 \\ x \quad \quad \quad - \quad 0.1 \text{ g} \end{array} \quad x = \frac{286.14 \times 0.1}{180.15} \approx \frac{290 \times 0.1}{180} \approx 0.2 \text{ g}$$

يجب أن تساوى كتلة الوزن ٠,٢ جرام .

يرتبط النوع الثالث من القياسات الوزنية (ص ٧) بتكون راسب فيها . ففي هذه الحالة ينبغى عند حساب الوزن أن تؤخذ بعين الاعتبار الخواص الفيزيائية (البنية والكثافة) للمادة التى يترسب على هيئتها العنصر المراد قياسه . وتسمى هذه المادة بالصيغة المترسية ، وهى تختلف غالباً عن الصيغة الوزنية . وهكذا ترسب أيونات الباريوم وتوزن وهى على شكل  $\text{BaSO}_4$  ، أى أن الصيغة الوزنية لا تختلف عن الصيغة المترسية ، أما أيونات الكالسيوم فتترسب وهى على هيئة  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ، بينما توزن بعد تجميع الراسب وهى على هيئة  $\text{CaO}$  .

فالصبغة المترسبة هنا هي أكسالات الكالسيوم والصبغة الوزنية هي أكسيد الكالسيوم .

وعندما تتكون نتيجة التحليل كمية كبيرة من الراسب الخفيف فإن هذا الراسب يحتل حجماً كبيراً على ورقة الترشيح بحيث يتطلب غسله وقتاً طويلاً وعلى العكس من ذلك ، فإن الرواسب الثقيلة ذات الكتلة نفسها تحتل حجماً صغيراً وتغسل بسرعة أكبر .

وفي قياسات النوع الثالث يجب أن تختار كتلة الوزنة بحيث تأخذ كمية الراسب ، تبعاً لطبيعة الصبغة المترسبة ، القيم التالية :

الصبغة المترسبة	كتلة الراسب بالجرام
صبغة لابلورية خفيفة (هيدروكسيدات)	٠,١ - ٠,١٧
صبغة بلورية خفيفة (أطب الأملح)	٠,١ - ٠,١٥
صبغة بلورية ثقيلة	٠,٢ - ٠,٤
صبغة بلورية ثقيلة جداً ( $PbSO_4$ , $AgCl$ )	حتى ٠,٥

**مثال ٣ :** ما هي الوزنة الواجب أخذها من عينة الفحم الحجري الحاوي تقريبا على ٣٪ كبريت ، وذلك لتحين نسبة الكبريت في هذه العينة ؟

عندما يعين الكبريت على شكل  $BaSO_4$  التي تعتبر مادة بلورية ثقيلة نسبياً فإنه يجب أخذ كتلة الراسب مساوية ٠,٤ جرام .

لنحسب كمية الكبريت ( x ) التي يتكون منها ٠,٤ جرام من  $BaSO_4$  .

$$\begin{aligned} BaSO_4 &= S \\ 233.40g &= 32.06g \\ 0.4g &= x \end{aligned} \quad x = \frac{0.4 \times 32.06}{233.40} = \frac{0.4 \times 32}{233} \approx 0.2 \text{ gramme S}$$

والآن نحسب كمية العينة ( y ) التي تحتوي على ( a ) جراماً من الكبريت .

بما أن العينة تحتوي حسب الشرط الوارد في المثال على ٣ ٪ تقريباً من الكبريت ، لذا نجد من التناسب التالي :

$$\begin{aligned} a \text{ g} &= 3 \% \\ y \text{ g} &= 100 \% \end{aligned} \quad y = \frac{a \times 100}{3} \approx \frac{0.4 \times 32 \times 100}{233 \times 3} \approx 2 \text{ g}$$

أن كتلة الوزن يجب أن تساوى ٢ جرام تقريبا .

مثال ٤ : ما هو مقدار الوزن الواجب أخذها من عينة البرونز الألومنيومى ، وذلك لتحسين كمية الألومنيوم الموجود فيها والذي يترسب على شكل  $Al(OH)_3$  ، علما بأن نسبته فى البرونز تبلغ حوالى ١٠ ٪ ؟

المعطيات الأولية : الصيغة المترسبة  $Al(OH)_3$  ، ومعيار الراسب ٠,١ جرام . لنكتب التناسب التالى :

$$\begin{array}{l} Al - Al(OH)_3 \\ 27 - 78 \\ x - 0.1 \end{array} \quad x = \frac{27 \times 0.1}{78} = a \text{ gramme Al}$$

وبما أن العينة تحتوى على ١٠ ٪ Al لذا نكتب :

$$\begin{array}{l} a - 10 \% \\ y - 100 \% \end{array} \quad y = \frac{27 \times 0.1 \times 100}{78 \times 10} = 0.4 \text{ g}$$

إذن يجب أخذ وزنة ( y ) من عينة البرونز مقدارها ٠,٤ جرام .

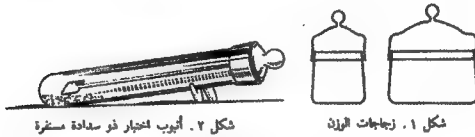
### بند ٥ - أخذ الوزن

بعد حساب القيمة التقريبية للوزنة يجب أخذ هذه الكمية من العينة ووزنها . وإذا تبين من الحساب أن الوزنة يجب أن تكون حوالى ٠,١ جرام فهذا لا يعنى أبداً أنه ينبغى أن يوزن بدقة ٠,١٠٠٠ جرام من العينة ، ولكنه يدل فقط على أنه يجب أن توزن بدقة كمية من العينة تقرب كتلتها من ٠,١ جرام .

ونقرأ عادة فى التعليمات العملية حول كيفية إجراء التحليل الجملة التالية : خذ وزنة دقيقة من العينة مقدارها حوالى ٠,١ جرام . وهذا يعنى أنه من الضرورى أن يتم الوزن على موازين تحليلية وبدقة تصل إلى أربعة أرقام عشرية . وهكذا تصلح للمثال المذكور أنفا الوزنات ٠,٠٨٩٤ ، جرام و ٠,٠٩٣٨ ، جرام و ٠,١٠٥٢ ، جرام ولا تصلح الوزنتان ٠,٠٥٢٤ ، جرام و ٠,٢١٤٦ ، جرام .

يتطلب الوزن على الموازين التحليلية وقتاً طويلاً نسبياً ولهذا توزن مسبقاً وزنة المادة المراد تحليلها على موازين كيميائية تكتيكية أقل دقة (تصل دقتها إلى ٠,١ جرام) ويعد ذلك توزن بدقة على الموازين التحليلية .

لا توضع الوزن مباشرة على كفة الميزان التحليلي إلا في حالات نادرة جداً كوزن سلك معدني مثلاً أو قطعة قماش جافة أو ورقة عادية . وفي أغلب الحالات توضع الوزن لدى وزنها على زجاجة ساعة أو في أنبوب اختبار أو زجاجة وزن .



وزجاجة الساعة تستعمل فقط لوزن العينات التي لا تعطي منتجات غازية ولا تمتص بسرعة عناصر الهواء . ويستخدم عادة أنبوب اختبار صغير مزود بسدادة من الفلين لوزن المواد السهلة التشتت والتي لا يجوز وزنها على زجاجة ساعة . وتستعمل لوزن المواد الضعيفة الثبات (الطيارة والمسرطبة hygroscopic) - التي تمتص رطوبة الهواء - وما شابهها ) زجاجات الوزن (weighing bottles) وهي كؤوس صغيرة ذات أغطية مسحجة (الشكل ١) . وزجاجات الوزن ملائمة جداً لأخذ الوزن في الحالات التي يتطلب الأمر فيها فصل المواد السهلة التطاير بالتجفيف من الوزن .

وفي حالات نادرة تستخدم زجاجة وزن على شكل أنبوب اختبار ذو سدادة مسطرة (ground - glass stopper) (الشكل ٢) . وهذا الأنبوب مزود بساقيين يستند بهما على كفة الميزان ، كما يزود أحياناً بليل يسلك به الأنبوب وذلك لمنع تسخين الهواء داخله .

وعند اختيار الأواني اللازمة في عملية الوزن تعطى الأفضلية دوماً للأواني الخفيفة .

يمكن أخذ الوزن بطريقتين . ففي الطريقة الأولى يوزن مسبقا وبدقة الإناء التنظيف والجاف ثم يوزن الإناء مع الوزن . وتحسب كتلة الوزن المأخوذة بطرح كتلة الإناء الفارغ من كتلة الإناء مع الوزن .

وفي الطريقة الثانية لا تعين كتلة الإناء الفارغ وإنما يوزن في أول الأمر الإناء مع الوزن ، ثم تصب الوزن في الكأس أو الدورق الذي ستعالج فيه ، ويوزن الإناء مع ما بقي فيه من الوزن . ويساوى الفرق بين الكتلتين كتلة المادة المأخوذة للتحليل .

وعلى هذا الأساس ، فإن كتلة الوزن تعين دوما من الفرق بين وزنين معينين .  
نقل الوزن : عندما تنقل الوزن بعد الانتهاء من عملية الوزن إلى وعاء آخر لمعالجتها فيما بعد يجب اتخاذ الحيطة بحيث لا تضيع ولو كمية ضئيلة من المادة .  
ولهذا الغرض يوضع الكأس الذي يجب أن تنقل إليه الوزن على ورقة مصقولة يختلف لونها عن لون المادة الموزونة . ويفضل وضع ورقة سوداء عندما تكون المادة بيضاء اللون وبالعكس . ويجب أن يكون الكأس جافاً من الخارج ، ومن الأفضل أن يبلل جداره الداخلي بالماء المقطر . فهذا مفيد بوجه خاص عند نقل وزنات من مواد سهلة التشتت .



شكل ٣ . كيفية نقل الوزن من على زجاجة ساعة إلى الكأس

تمسك الزجاجة الموزونة والموجودة عليها الوزن من طرفيها (الشكل ٣) بالإبهام والسبابة من اليد اليسرى ، وتمال عموديا بحيث يدخل القسم الأسفل منها داخل الكأس . وإذا بقي بعدئذ قسم من الوزن على الزجاجة ، فإنه يضرب بلطف بساق

زجاجية على الطرف العلوى من الزجاجية وهى ثابتة وبدون لمس الوزن نفسها . وإذا حدث أثناء تنفيذ هذه العملية أن لمست الساق الزجاجية الوزن فإن الساق تشطف عندئذ فوق الكأس بتيار من الماء المقطر الموجود فى دورق الغسيل . وبعد ذلك تفحص جيداً الورقة المصقولة ، وبعد التأكد من عدم سقوط أية حبيبات من الوزن عليها ، يغطى الكأس بزجاجية ساعة أخرى وتوزن فوراً الزجاجية الأولى مع القسم المتبقى عليها من الوزن . ولا يجوز بأى حال من الأحوال تأجيل عملية الوزن الثانية حتى اليوم التالى ، وذلك لأن كتلة الزجاجية مع المتبقى عليها من الوزن قد تتغير تحت تأثير الجو المحيط .

• وعند نقل الوزن إلى الدورق لا بد من استخدام القمع الذى يغسل بالماء (أو بمذيب آخر موافق) بعد الانتهاء من صب الوزن . ويجمع سائل الغسيل فى الدورق نفسه .

وأحياناً تستخدم للعمل فى مخابر المصانع عينات وزنية دقيقة ذات كتلة معلومة مسبقاً تبلغ مثلاً ١,٠٠٠٠ جرام . وهذا يساعد فيما بعد على الإسراع فى إنجاز حساب نتيجة التحليل ولكنه يتطلب وقتاً أطول لعملية الوزن . ويؤثر تأثيراً سلبياً على سلامة الموازين التحليلية .

وفى المخابر المزودة حديثاً بأجهزة الحساب الضرورية ، لا تأخذ عملية الحساب وقتاً طويلاً ، لذا فإن استخدام الوزنات ذات الكتلة المعلومة مسبقاً عملية غير مجدية ، وهى ضرورية فقط عند استعمال الأجهزة التى درجت سلالها وفق وزن معلومة بدقة .

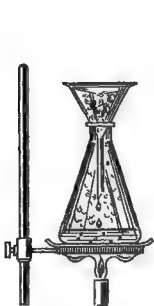
## بند ٦ - إذابة الوزنة

حساب حجم المذيب : بعد أخذ الوزن ونقلها إلى الكأس بشرع فى عملية الإذابة . وفى أغلب الأحيان يقوم بدور المذيب هنا الماء أو الأحماض .

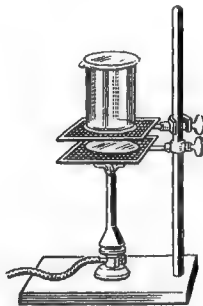
وعند إذابة الوزنة تؤخذ عادة كمية من الماء تكفى للحصول على محلول من المادة المدروسة يبلغ تركيزه ٠,٥ - ١ ٪ تقريباً .

**إذابة الوزنة :** تذاب الوزنة عادة أثناء التسخين الخفيف . ولا يجوز على المخلول كي لا يضيع قسم منه من جراء تراشقه في الهواء . أما وزنات المواد الجيدة الذوبان فتذاب على البارد .

يتم الذوبان في كأس حجمه ٢٠٠ - ٣٠٠ ملل ومغطى بزجاجة ساعة يزيد قطرها قليلا عن قطر الكأس . وتوضع الزجاجة على الكأس بحيث يتجه وجهها المحدب نحو الأسفل ، والهدف من ذلك هو أن تتساقط القطرات المتكونة على الزجاجة في الكأس . وإذا وضعت الزجاجة بحيث يتجه وجهها المحدب نحو الأعلى ، فإن القطرات المتكاثفة تسيل إلى خارج الكأس وتصبح نتيجة التحليل عندئذ غير صحيحة .



شكل ٥ . إذابة الوزنة في دورق مخروطي



شكل ٤ . تسخين الكأس الحاوي على الوزنة المذابة على حمام هوائي

وعند إذابة الوزنة يسخن الكأس على حمام هوائي أو مائي ، وفي عدد من الحالات يستخدم الحمام الرملي لهذا الغرض أيضا .

ويمكن تنظيم الحمام الهوائي بوضع شبك إضافي بين المصباح والشبك الحامل للكأس المسخن (الشكل ٤) .

وعندما يرافق الذوبان انطلاق الغازات (كذوبان الكربونات في الأحماض) فإن ضياع قسم من المحلول من جراء التراشق أمر ممكن الحدوث حتى ولو جرت العملية بدون تسخين. ويمكن التأكد من ذلك بسهولة لدى وضع زجاجة على فوهة الكأس الذى يمرى في أسفله ذوبان الكربونات في الحمض ، فعندئذ تعلق فوراً على الزجاجة من الداخل قطرات صغيرة من المحلول. ولهذا يجب أن يغطى الكأس بزجاجة بعد صب المذيب مباشرة. وعندما ينتهى الذوبان تشطف الزجاجة جيداً بالماء من دورق الغسيل ويجمع ماء الغسل في الكأس.

يجب أن تجرى عملية الذوبان تحت نافذة سحب الغازات وذلك في جميع الحالات التى تستخدم فيها الأحماض المخففة والمركزة كمذيبات.

وإذا ظهر أثناء سير التحليل أن الذوبان يحتاج إلى غليان لفترة طويلة ، وضعت الوزن عندئذ في دورق مخروطى يدخل في عنقه قمع زجاجى مغطى بزجاجة ساعة (الشكل ٥). والهدف من ذلك هو تفادى انخفاض حجم المحلول انخفاضاً شديداً.

## بند ٧- الترسيب

إن عملية الترسيب في التحليل الوزنى صفة مميزة للقياسات الوزنية من النوع الثالث.

والهدف من الترسيب هو أن يحول كمية العنصر المراد قياسه في المادة المحللة إلى مركب كيميائى معلوم. فبمعرفة كتلة الراسب المتكون يمكن حساب نسبة العنصر الملقى. وإذا لم يتم الترسيب كلياً ظهرت كتلة الراسب أقل من قيمتها الحقيقية وانخفضت بالتالى ، نتيجة التحليل.

لنبحث في الأسباب التى قد تسبب عدم تحول العنصر المدروس بأكمله إلى راسب. ولهذا الغرض نستعين مرة أخرى بمثال التحين الكلى للكبريت في عينة ما. ففي البداية يحول الكبريت كلياً إلى الأيونات  $SO_4^{2-}$  ثم ترسب هذه الأيونات على هيئة  $BaSO_4$  وذلك بواسطة ملح ما من أملاح الباريوم يذوب في الماء.



إن الهدف الرئيسي لعملية الترسيب هو تحويل العنصر المراد قياسه من المادة المحللة أو الخليط إلى راسب بأكمل وجه ممكن . وكلما جرت العملية بصورة أكمل ازدادت دقة نتيجة التحليل .

ولكن لا توجد مواد غير ذوابة مطلقا ، كما أن أى تفاعل ترسيب هو تفاعل عكوس إلى حد ما . فنرى ، مثلا ، أن تفاعل ترسيب الأيونات  $SO_4^{2-}$  بالأيونات  $Ba^{2+}$  :



هو تفاعل عكوس أيضًا . فبعد أن يتم التوازن تبقى في المحلول الكائن فوق الراسب كمية قليلة من الأيونات  $SO_4^{2-}$  و  $Ba^{2+}$  التي لم ترسب . ومن المتعذر بلوغ ترسيب كامل بشكل مطلق ، بيد أن مهمة المحلل الكيميائي هي خفض هذه الكمية الضائعة بحيث لا تزيد عن بضعة أجزاء من المئة من النسبة المئوية .

وكلما انخفضت ذوبانية المادة المتحولة إلى راسب انخفضت تراكيز الأيونات غير المترسبة وقلت ، بالتالى ، الكمية الضائعة الناجمة عن ذوبانية المادة المترسبة .

يتبع من ذلك أنه عندما يمكن ترسيب الأيون المترسب بأيونات مختلفة فإن الأيون المفضل من بينها كأيون مرسب هو ذلك الذى يشكل راسبا يتمتع بذوبانية صغرى .

وتحسب كمية الكاشف اللازمة للترسيب بالطريقة ذاتها المتبعة لدى حساب حجم المذيب .

ولكن عندما لا تستعمل في عملية الترسيب سوى الكمية المحسوبة نظريا من المرسب ، فإنه بعد بلوغ التوازن تبقى في المحلول ، بناء على قاعدة حاصل الذوبان ، كمية لا بأس بها من الأيونات (الأيونات  $SO_4^{2-}$  و  $Ba^{2+}$  في المثال المذكور) الأمر الذى يؤدي إلى الحصول على نتائج أقل من النتائج الحقيقية .

وعندما يزداد تركيز الأيونات  $Ba^{2+}$  ينخفض التركيز  $[SO_4^{2-}]$  وهذا يعنى أن الأيونات  $SO_4^{2-}$  ترسب على نحو أكمل .

ومن هنا تنتج القاعدة التالية : عند الترسيب يؤخذ المرسب دوما بكمية فائضة نوعا ما . فالمرسبات الطيارة (  $\text{NH}_4\text{OH}$  ,  $\text{HCl}$  ) تؤخذ بفائض قدره ٢٠٠ - ٣٠٠٪ في حين يبلغ فائض المرسبات غير الطيارة (  $\text{BaCl}_2$  ) ٣٠ - ٥٠٪ .  
إلا أن الفائض الكبير من المرسب قد يؤدي في عدد من الحالات إلى زيادة الكمية الضائعة وذلك نظراً لتحويل قسم من الراسب المتشكل إلى مركبات معقدة جيدة الذوبان .

#### بند ٨ - شروط الترسيب

كما أشرنا أعلاه ، فإن الهدف من الترسيب هو تحويل كل المادة المراد قياسها إلى راسب . ولكن هناك أسبابا تحول دون تحقيق ذلك . فالبعض منها يؤدي إلى ضياع كمية من المادة وتكون نتائج التحليل عندئذ أقل من قيمتها الحقيقية والبعض الآخر يزيد من كتلة الراسب رافعا بذلك نتائج التحليل .

وانخفاض كتلة الراسب ناجم عن ضياع كمية من المادة لأسباب مختلفة هي :  
(١) عكوسية تفاعل الترسيب ؛ (٢) قدرة الراسب على الذوبان إلى حد ما ؛ (٣) مرور جسيمات الراسب الدقيقة عبر المرشح ؛ (٤) تحول المادة المترسبة إلى حالة غروانية .

أما ازدياد كتلة الراسب ، فينجم عن مختلف أشكال تلوثه .

وسنبحث جميع هذه الأسباب كلاً على حدة حيث نبدأ بدراسة عملية تشكيل جسيمات راسب من كبريتات الباريوم مثلاً .

ولنفرض أنه توجد في المحلول الأيونات  $\text{Ba}^{2+}$  . عندئذ نضيف إلى هذا المحلول . بدفعات صغيرة جداً ، الأيونات  $\text{SO}_4^{2-}$  وهي على شكل محلول من  $\text{H}_2\text{SO}_4$  . ولا يجوز الاعتقاد بأن الراسب سيبدأ بالظهور فوراً . فهو لن يظهر إلا عندما يصبح حاصل ضرب تركيزي الأيونات  $\text{Ba}^{2+}$  و  $\text{SO}_4^{2-}$  أكبر من قيمة  $\text{SP}_{\text{BaSO}_4}$  .

فا الذي سيحدث عندما تضاف بعد ذلك الأيونات  $\text{SO}_4^{2-}$  تدريجياً إلى هذا المحلول ؟

عندما يبلغ حاصل ضرب تركيزي الأيونات  $Ba^{2+}$  و  $SO_4^{2-}$  القيمة  $SP_{BaSO_4}$  يصبح المحلول مشبعاً بـ  $BaSO_4$  ولكن الراسب لن يظهر بعد .

وعند ازدياد التركيز  $[SO_4^{2-}]$  يصبح حاصل الضرب  $[Ba^{2+}][SO_4^{2-}]$  أكبر من  $SP_{BaSO_4}$  . ويتحول المحلول من مشبع إلى مفرط في الإشباع (supersaturated) . فمن هذه اللحظة يمكن أن يترسب  $BaSO_4$  .

ويتم أثناء عملية الترسيب اتحاد الجسيمات بعضها مع بعض وتسمى هذه الظاهرة بتجمع (aggregation) الجسيمات . ففي هذه التجمعات المتكونة تتوضع الجسيمات وفق نظام معين بدقة . وتسمى هذه العملية بالتوجيه (orientation) .

ففي البداية تتكون من جراء التجمع في المحلول المفرط التشبع جسيمات دقيقة جداً يتراوح قطرها من ١ إلى ١٠٠ ميكرومتر أى أن المحلول المشبع من المادة المترسبة يتحول إلى محلول غرواني . وقد يظهر الراسب المتكون في حالة بلورية أو لا بلورية وذلك تبعاً لطبيعة المادة والظروف التي يتم ترسيبه فيها .

وقد يبقى الراسب في مرحلة الحالة الغروانية فترة طويلة من الزمن ، الأمر الذي يؤدي دوماً إلى ضياع كمية كبيرة منه .

يتعين بناء الجسيمات الأولية من الراسب وكذلك نموها اللاحق بسرعة تشكيلها . وتتعلق سرعة تشكل الراسب بدرجة فرط تشبع المحلول التي تتعلق ، بدورها ، بدرجة الحرارة .

وعندما يكون المحلول مفرطاً في التشبع كثيراً فإن تجمع الجسيمات الأولية يجري بسرعة كبيرة بحيث لن تستطيع هذه الجسيمات أن تتوجه مكونة مصبغة (شبكة) بلورية . وفي حال تمكن الجسيمات الأولية من التوجه ، فإنه يظهر عندئذ عدد كبير من مراكز التبلور ، وتتكون من جراء ذلك بلورات صغيرة جداً تترسب ببطء وتغر عبر المرشح أثناء الترشيح . وهذا ما يلاحظ أثناء تشكل الرواسب من المحاليل الباردة ذات التركيز الكبير .

وعلى خلاف ذلك تجري عملية تشكل الراسب من محلول ذي درجة فرط تشبع ضعيفة . ففي هذه الحالة يحدث التجمع ببطء وتتمكن الجسيمات أثناء اتحادها

من التوجه مكونة مصبغات (شبيكات) بلورية . ويظهر هنا عدد قليل من مراكز التبلور ، وتترسب الجسيمات المتكونة من جديد على الجسيمات التي تكونت سابقا . ويتشكل في نهاية الأمر راسب من بلورات ضخمة .

تزداد ذوبانية غالبية المواد الصلبة بارتفاع درجة الحرارة . ولهذا - فإن درجة فرط تشبع المحلول تنخفض أثناء التسخين ، الأمر الذي يؤدي إلى تشكل راسب من بلورات أكثر ضخامة .

ولقد اتفق في التحليل الوزني على إطلاق تسمية راسب من بلورات ضخمة على الراسب الذي تترسب جسيماته بسرعة في قعر الوعاء دون أن تبقى فترة طويلة في حالة معلقة . إلا أن شكل بلورات هذه الرواسب لا يمكن تمييزه بالعين المجردة .

وعلى هذا الأساس ، فإن تشكل رواسب من بلورات صغيرة جدا ، وكذلك تشكل المحاليل الغروانية ، أمران غير مسموح بهما ، ومن ناحية أخرى - فإن الرواسب المألوفة من بلورات ضخمة جدا غير مرغوبة أيضاً نظراً لأنها محرومة من الخاصية الرئيسية ألا وهي ثبات التركيب .

ويتسنى عادة تفادي جميع هذه الظواهر غير المرغوب فيها وذلك بإبطاء عملية الترسيب ويتخير ( coagulation ) المادة الغروانية . ولتحقيق ذلك يجري الترسيب من محاليل مخففة جداً ومسخنة قليلاً وفي وجود المخثرات ( coagulants ) . ويخفف المحلول عادة قبل الترسيب (بعد إذابة الوزنة) حتى الحجم ١٠٠ - ١٥٠ ملل .

أما الرواسب اللابلورية ، التي تكون جسيماتها ضخمة إلى حد كاف ، فيفضل ترسيبها من محاليل أكثر تركيزاً من المحاليل السابقة .

تزداد كتلة الراسب من تلوثه بمواد أخرى نتيجة الترسيب الاقتراني أى الترسيب المشترك (انظر الكتاب الأول والتحليل الكيفي) ، الباب الثالث ، بند (١٠) .

ولتفادي تلوث الراسب بأيونات أخرى تترسب معه في وقت واحد يجب أن تذكر جيداً إحدى نتائج قاعدة حاصل الذوبان وهي أنه لكي يترسب أيونان في وقت واحد يجب أن تساوى نسبة تركيزيهما النسبة بين حاصل ذوبان SP راسبيهما .

وهكذا ، عندما تضاف إلى محلول يحوى الأيونات  $SO_4^{2-}$  و  $CrO_4^{2-}$  ، الأيونات  $Ba^{2+}$  ، فإن  $BaSO_4$  و  $BaCrO_4$  يترسبان في وقت واحد إذا كان :

$$\frac{[SO_4^{2-}]}{[CrO_4^{2-}]} = \frac{SP_{BaSO_4}}{SP_{BaCrO_4}} = \frac{10^{-10}}{2 \times 10^{-16}} = 0.5$$

أى إذا كان  $[CrO_4^{2-}]$  أكبر بمرتين من  $[SO_4^{2-}]$  . وعندما يكون  $0.5 > ([SO_4^{2-}] / [CrO_4^{2-}])$  فإن  $BaSO_4$  تبدأ بالترسب ويستمر ترسبها إلى أن تبلغ هذه النسبة القيمة 0.5 ، وبعد ذلك يبدأ الترسيب المشترك . وأخيراً عندما تكون  $0.5 < ([SO_4^{2-}] / [CrO_4^{2-}])$  كأن يكون  $[CrO_4^{2-}]$  أكبر بثلاث مرات من  $[SO_4^{2-}]$  ، فإن  $BaCrO_4$  تبدأ بالترسب وإن كانت أكثر ذوبانية من  $BaSO_4$  .

وتوجد عادة الأيونات المرافقة بكمية قليلة في المحلول ، لذا فإن الترسيب المشترك يبدأ عندما يقترب من الانتهاء ترسب كمية الأيون المعنى الموجودة في المحلول .

ولتفادى تلوث الراسب يجب ألا يسمح أثناء الترسيب بوجود كميات ملحوظة من الأيونات التى تعطى بتفاعلها مع المرسب رواسب قليلة الذوبان أيضاً . ويجب أن تكون ذوبانية الراسب الأسامى أصغر ب ١٠٠ - ١٠٠٠ مرة على الأقل من ذوبانية الشوائب المتوقع وجودها في الراسب .

يجب اتباع الشروط التالية عند ترسيب الرواسب البلورية :

- ١ - يتم الترسيب من محاليل مخففة فقط وبمحاليل مخففة من المرسب . فهذا يبطئ ظهور الراسب ويعرقل جميع أشكال الترسيب المشترك .
- ٢ - يجب ترسيب محاليل مسخنة قليلاً بمحاليل ساخنة من المرسبات ، فهذا يبطئ عملية تشكل الراسب أيضاً ويجعل بلوراته أكثر ضخامة .
- ٣ - يجب استخدام الحجم المحسوب (مع الأخذ بعين الاعتبار الكمية الفائضة الضرورية) لمحلول المرسب وإضافته على دفعات صغيرة (نقطة فنقطة) مع

التحريك المستمر بساق زجاجية . ففي هذه الحالة تتخفف فوراً نقاط المرسب بالحجم الكلى للمحلول الذى تجرى فيه عملية الترسيب ويتكون راسب أكثر نقاوة نظراً لانخفاض امتزازه لأيونات المرسب .

٤ - يترك الراسب فى كأس مغطى بزجاجة ساعة على حمام مائى لفترة تتراوح من ساعة إلى ست ساعات .

٥ - يعتبر الترسيب متبهاً عندما تتحقق مرحلة اكتمال الترسيب . وللتأكد من تمام الترسيب تضاف إلى المحلول بضع نقاط من محلول المرسب ، وذلك بعد أن يتوضع الراسب فى أسفل الكأس ويصبح السائل الكائن فوقه صافياً (بند ٩) .

ويتم ترسيب الرواسب اللابلورية باتباع القواعد التالية :

- ١ - يجرى الترسيب من المحاليل المركزة فقط .
  - ٢ - يتم الترسيب أثناء التسخين على حمام مائى أو هوائى .
  - ٣ - يستعمل المرسب على صورة محلول مركز ويضاف بسرعة ، وذلك خلافاً لترسيب الرواسب البلورية .
  - ٤ - يضاف فى الكأس بعد ترسيب الراسب اللابلورى ١٠٠ - ١٥٠ ملل من الماء الساخن ويرشح المحلول بسرعة تفادياً لبيثرة ( peptization ) الراسب اللابلورى .
  - ٥ - لتحسين عملية الترسيب تضاف إلى المحلول كميات قليلة من مواد مخثرة بفضل أن تتطاير أثناء تحميص الراسب .
- هذا وإن عدم اتباع القواعد المذكورة أعلاه يؤدى إلى حدوث أخطاء فادحة .

#### بند ٩ - احتضام الراسب

لا يجوز أن يعرض فوراً الراسب البلورى للعمليات اللاحقة . فعليه أن يتهمم فى البداية . وتتلخص عملية احتضام ( digestion ) الراسب فى ترك المحلول مع الراسب المترسب منه فترة تتراوح من ساعتين إلى أربع وعشرين ساعة فى مكان دافئ .

ولتبيان أهمية ترك المحلول بالطريقة السابقة تجرى التجربة التالية :

فى كأس كيميائى حجمه ١٥٠ ملل يصب ١٠٠ ملل من الماء و ١ ملل من محلول  $BaCl_2$  ذى التركيز ١ ع . ثم يضاف إليها ١,٥ - ٢ ملل من محلول  $H_2SO_4$  ذى التركيز ١ ع . عندئذ يتكون راسب يتجمع القسم الأكبر منه فى قعر الكأس . ويتألف الراسب المتجمع فى القعر من بلورات ضخمة ثقيلة . أما البلورات الخفيفة الدقيقة ، فتوجد فى حالة معلقة وهى لا ترسب كلياً حتى ولو تركت لمدة ساعة كاملة . وإذا ترك الكأس (بعد تغطيته بزجاجة ساعة ) لمدة يوم أو عدة أيام فإن الراسب يتجمع بأكمله خلال هذه الفترة فى قعر الكأس ويصبح المحلول الكائن فوق الراسب صافياً تماماً .

وقد يتبادر إلى الذهن أن البلورات الدقيقة تمكنت من الترسب دون أن تطرأ عليها أية تغيرات تذكر . ولكن من السهل التأكد من أن البلورات الدقيقة قد اختفت تماماً من المحلول . فلوحركنا محتويات الكأس بساق زجاجية ، لتجمع الراسب بسرعة فى قعر الكأس ولن يظهر عكر فوق الراسب . وهذا يعنى أن الراسب يخلو من البلورات الدقيقة .

ومن هنا يتضح أنه عند استقرار الراسب لفترة طويلة تحدث عملية اختصامه أى أن البلورات الدقيقة تتحول إلى بلورات أكبر .

وفى جملة الراسب - المحول تنتقل جسيمات الراسب باستمرار إلى المحلول . ولكن هذا المحلول ، بكونه مشبعاً ، يصبح مفرط التشبع من جراء ذوبان الراسب . ونتيجة لذلك ، تستقل الجسيمات من المحلول إلى الراسب . وهذا ما تم البرهان عليه تجريبياً بواسطة الذرات الموسومة (  $tagged\ atoms$  ) . فإذا أضيفت إلى هذه الجملة الموجودة فى حالة توازن ذرات مشعة من العنصر ذاته الموجود فى الراسب فإنه يمكن خلال فترة من الزمن اكتشاف هذه الذرات فى الراسب .

تتعلق سرعة ذوبان الراسب بمجموع جسيماته ، فهى تذوب بشكل أفضل كلما كانت صغيرة . وهذه الظاهرة واضحة تماماً نظراً لأن الذوبان يحدث فقط على سطح البلورة (أو الجسم اللابلورى) ، ويكون السطح الكلى للجسيمات الدقيقة أكبر بكثير منه عند البلورات الضخمة ، كما أن البلورات الضخمة تنمو على

حساب البلورات الدقيقة . وفي عملية احتضام الراسب تذوب البلورات الدقيقة في حين تنمو البلورات الأكبر .

لا يجوز ترك الرواسب اللابلورية كي تهضم وذلك لأنها تتلوث بسهولة من جراء الامتزاج . فرواسب كهذه ينبغي فصلها من المحلول فور الانتهاء من ترسيبها .

**التأكد من تمام الترسيب :** يجرى التأكد من تمام الترسيب بعد أن يتوضع الراسب في قعر الوعاء ويصبح المحلول الكائن فوقه صافياً تماماً . ولهذا الغرض ، تنقط بمحذر من القطارة على الجدار الداخلي للكأس ٢ - ٣ نقاط من محلول المرسب ويراقب باهتمام كيف تمتزج هذه النقاط مع المحلول . فإذا ظهر عكر في مكان التقاء النقاط بالمحلول ، تضاف بضع مليترات أخرى من المرسب ويحرك المحلول بساق زجاجية ثم يسخن ، وبعد ذلك يترك الكأس فترة من الزمن في حمام مائي وذلك كي يهضم الراسب .

وللمحصول على أفضل النتائج ينبغي أن تكرر عملية احتضام الراسب إلى أن يتوضع هذا الأخير بسرعة في قعر الكأس بعد أن يكون معلقاً في المحلول . ولكن بقاء الراسب مستقرّاً لفترة طويلة (خلال عدة أيام) قد يؤدي إلى تلوثه عن طريق الامتزاج أو الترسيب المشترك للأيونات المرافقة (كالأيونات  $Mg^{2+}$  أثناء ترسيب الأيونات  $Ca^{2+}$  بالأكسالات) .

وعلى هذا الأساس ، فإنه يكتمل ترسيب الراسب أثناء عملية احتضامه وذلك بنتيجة إحلال التوازن في الجملة وتضخم البلورات .

#### بند ٩٠ - فصل الراسب من المحلول

يحتوى المحلول الكائن فوق الراسب على الكمية الفائضة من المرسب وكذلك المواد التي أضيفت بهدف تحتر الغروانيات ، كما توجد فيه منتجات التفاعل أيضاً . فإذا كانت هذه المواد غير طيارة ولم تنفصل أثناء تمحيص الراسب فإنها تزيد من كتلة هذا الأخير . ويحصل عندئذ على نتائج أعلى من النتائج الحقيقية للتحليل . ولهذا يجب أن يفصل الراسب فصلاً جيداً عن المواد المرافقة له .



ولفصل الراسب من المحلول يستخدم في التحليل الكمي ما يسمى بأوراق الترشيح العديمة الرماد ( ashless filters ) ( الشكل ٦ ) . فالحصول على مثل هذه الأوراق تغسل ورقة الترشيح بصورة متتابعة بمحضى الهيدروفلوريك والميدروكلوريك والماء . وعند حرق هذه الأوراق تكون كتلة الرماد المتبقى صغيرة



شكل ٦ . أوراق ترشيح عديمة الرماد

جداً بحيث يمكن إهمالها عندما يتطلب العمل دقة عادية . أما في الأعمال التي تتطلب دقة عالية ، فتؤخذ كتلة الرماد الناتج من حرق ورقة الترشيح ( تكتب هذه الكتلة على غلاف رزمة الأوراق ) بعين الاعتبار أثناء الحساب .

وتصنع أوراق الترشيح العديمة الرماد على أنواع تختلف في مساميتها ، وهذا ما يجب الأخذ به عند اختيار الورقة اللازمة . فإذا رشح راسب مؤلف من بلورات صغيرة جداً خلال ورقة ترشيح ذات مسامات واسعة فإن قسماً من هذا الراسب يمر من خلال المسامات ويضيع . وعلى العكس من ذلك ، فإن العملية تتطلب وقتاً طويلاً عندما يفصل راسب مؤلف من بلورات كبيرة بواسطة ورقة ترشيح ذات مسامات ضيقة .

ويعبر عن كثافة ورقة الترشيح بلون الشريط الذي تلف به رزمة أوراق الترشيح . ففي الاتحاد السوفيتي تصنع ثلاثة أنواع من أوراق الترشيح العديمة الرماد :

١ - الشريط الأزرق : ويعني أن الأوراق الملفوفة ضمنه ذات مسامات ضيقة وتستخدم من أجل الرواسب الدقيقة الناعمة .

٢ - الشريط الأبيض : ويعني أن الأوراق الملفوفة ضمنه ذات مسامات متوسطة القطر .

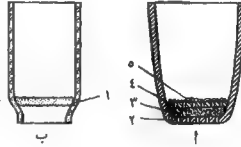
٣ - الشريط الأحمر : ويعني أن الأوراق الملفوفة ضمنه ذات مسامات واسعة وسريعة الترشيح ، وهي تستخدم من أجل الرواسب ذات الحبيبات الكبيرة والرواسب اللابلورية .

ويستعمل أثناء التحليل بالجملة ما يسمى ببوتقة غوش ( Gooch crucible ) ،  
وهي بوتقة ذات قعر شبكي (الشكل ٧ ، أ) توضع عليه طبقة من خيوط  
الأسبستوس المصنوعة خصيصاً لهذا الغرض . ففي هذه البواتق يتم فصل الراسب  
عن الراشح وتحميص الراسب أيضاً .

ولفصل كل كمية الرواسب التي تنقع فيها بعد للتجفيف وليس التحميص  
تستعمل أفاع زجاجية أو بواتق ترشيح ( nutsche filter ) ، تلحم في أسفلها  
صفحة زجاجية مسامية (الشكل ٧ ، ب) .

شكل ٧ . بواتق الترشيح :

- أ- بوتقة غوش ١ ب- بوتقة زجاجية ١
- ١- صفحة مسامية من زجاج مسحوق
- ومشوى ٢ - قعر البوتقة الشبكي ١
- ٣- طبقة من خيوط ناعمة من الأسبستوس
- ٤- صفحة بورسلين ذات ثقوب ٥٠ - طبقة
- من خيوط رفيعة من الأسبستوس



ولفصل الراسب من المحلول بالترشيح يستخدم جهاز كالجهاز المستعمل في  
التحليل الكيفي .

**الإبانة ( أو الترويق decantation ) :** في البداية ، يفصل الراسب من  
المحلول بطريقة الإبانة ، أي يسكب المحلول على المرشح بواسطة ساق زجاجية على  
أن يراعى عندئذ عدم تحريك الراسب . ويجب أثناء تنفيذ هذه العملية والعمليات  
اللاحقة بها أن يوجه اهتمام خاص نحو عدم ضياع ولو جسيمات صغيرة جداً من  
الراسب .

وعندما يسكب المحلول بأكمله تقريباً ويبدأ الراسب بالتحرك ، يضاف إلى  
الكأس حوالي ٥٠ ملل من سائل الغسل ويحرك الراسب بساق زجاجية ثم يترك  
ليبرد في قعر الكأس ، وبعد ذلك يبان من جديد . هذا وتكرر عملية الإبانة  
ثلاث مرات .

إن جمع عمليتي الإبانة والترشيح أفضل بكثير من عملية الترشيح وحدها . ففي عملية الإبانة يسكب على ورقة الترشيح محلول نقي تقريباً يمر بسرعة خلال مسامات الورقة التي لم تتلوث بعد بمخيمات الراسب . ونتيجة ذلك يتم فصل المواد الموجودة في المحلول بسرعة أكبر بكثير منها أثناء ترشيح محلول عكس .

نفرض أنه توجد في الكأس فوق الراسب ١٠٠ ملل من محلول يحوي ٠,٥ جرام من مواد منحلة مختلفة . ففي عملية الإبانة يسكب المحلول كله تقريباً ويفصل من الراسب . وإذا كان الحجم المتبقى للسائل مع الراسب يساوي حوالي ٥ ملل أي  $\frac{1}{20}$  من الحجم الأصلي للمحلول فإنه لن يبقى بعد الإبانة الأولى في المحلول الكائن فوق الراسب ٠,٥ جرام من المواد الغريبة وإنما  $\frac{1}{4}$  من ٠,٥ جرام :

$$0,025 = \frac{0,5}{20} \text{ جرام}$$

وفي عملية الإبانة الثانية تتوزع هذه الكمية في ١٠٠ ملل من سائل الفصل . وبعد سكب هذا السائل يصبح حجم المحلول مع الراسب حوالي ٥ ملل أي أن كمية المواد المراد فصلها تنخفض عشرين مرة :

$$0,00125 = \frac{0,025}{20} \text{ جرام}$$

ولا يبقى من المواد المراد فصلها عن الراسب بعد الإبانة الثالثة سوى :

$$0,00006 \approx \frac{0,00125}{20} \text{ جرام}$$

وهذا يعني أن تكرار عملية الإبانة ثلاث مرات يسمح بفصل الراسب عن الشوائب الغريبة فصلاً كاملاً إلى حد كاف .

وفي حالة تكرار عملية الإبانة عدداً متساوياً من المرات ، فإن الراسب يتحرر بشكل أكمل من المواد الغريبة كلما ازدادت كمية سائل الفصل المضافة إلى الراسب وقلت كمية المحلول المتبقية فوق الراسب . ومن الطبيعي أن نتذكر هنا أن ترشيح

حجوم كبيرة جدا يتطلب وقتا طويلا ، كما أن استعمال حجوم كبيرة جدا من السائل يؤدي إلى خسارة كبيرة في الراسب ناجمة عن ذوبانه . وتدل التجربة على أن أفضل السبل في هذا المجال هو أن يكون حجم سائل الغسل المضاف إلى الراسب أكبر بعشر مرات تقريبا من حجم الراسب نفسه .

يتم الفصل اللاحق للراسب من المحلول بواسطة الترشيح الكمي . وهنا يحرك الراسب في حجم صغير من سائل الغسل ويسكب بحذر على المرشح بواسطة ساق زجاجية . هذا وتعرض طريقة الترشيح بالتفصيل أثناء دراسة الأعمال المخبرية .

**غسل الراسب :** بعد أن يصبح الراسب كله على المرشح يشرع في إجراء العملية التالية ألا وهي غسل الراسب . يضاف إلى الراسب الموجود على المرشح ، على دفعات ، حجم كبير نسبيا من سائل الغسل . عندئذ تتوزع المواد الغريبة المتبقية في الراسب في أرجاء سائل الغسل المضاف حيث تنفصل معه . وبعد أن تضاف كل دفعة من سائل الغسل إلى الراسب تبقى في هذا الأخير كمية من الشوائب أقل بمقدار ما يكون حجم المحلول المتبقى فوق الراسب أقل من حجم السائل المسكوب من جديد على المرشح . ومن هنا تنتج قاعدة غسل الراسب : يجب إضافة سائل الغسل إلى الراسب الموجود على المرشح والانتظار حتى ترشح هذه الدفعة من السائل بأكملها ومن ثم يغسل الراسب بدفعة جديدة من سائل الغسل .

إن حجم المحلول المتبقى على المرشح أثناء غسل الراسب أقل بكثير منه أثناء عملية الإبانة ، كما أن كمية المادة المراد فصلها من الراسب تتناقص في العملية الأولى بسرعة أكبر منها في العملية الثانية . وفي مقابل ذلك تنسد مسامات المرشح أثناء الغسل وترشح سائل الغسل عندئذ ببطء .

## بند ١١ - تقادى الحسارة في الراسب أثناء الغسل

عند غسل الراسب بالماء النقي يمر من خلال المرشح محلول مائي من المادة الموجودة في الراسب . ويفسر ذلك بأنه لا توجد مواد غير ذوابة أبدا وأن قسما من الراسب يذوب ويضيع أثناء غسله . وإذا كانت الكمية الضائعة صغيرة جدا

بالمقارنة مع كتلة الراسب فإن ذلك لن يؤثر تأثيراً شديداً على نتيجة التحليل . أما في حال ضياع كميات كبيرة ، فترتكب عندئذ أخطاء \* غير مسموح بها . ولهذا لا يجوز غسل الراسب بالماء النقي وإنما يغسل بماء يضاف إليه قليل من المرسب . هذا ويسمى المحلول المائي الحاوي على كمية قليلة من الايون المرسب ببائل الغسل .

#### بند ١٢ - نزع الراسب عن المرشح . عملية التحميص

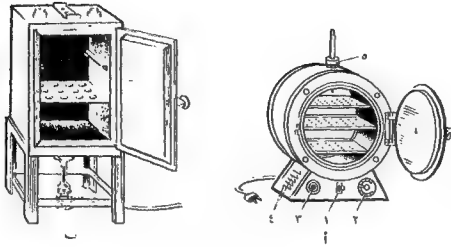
يتوضع على المرشح بعد عملية الغسل راسب نقي عملياً ولا يبقى علينا إلا أن نحسب كتلته . ولما كان نزع الراسب كلياً عن المرشح أمراً غير ممكن ، لذا يستعاض عن ذلك في أغلب الحالات بحرق المرشح ثم تحميص الراسب . وعند حرق المرشح العديم الرماد تتكون كمية قليلة جداً من الرماد (بضعة أجزاء من مائة ألف من الجرام) في حين أن الراسب إما أن يبقى دون تغيير أو أنه يتحول كمياً إلى مركب آخر . وعادة لا تؤخذ كتلة رماد المرشح بعين الاعتبار إلا عند التعامل بمرشحات ذات أقطار كبيرة تزيد عن ١٠ سم (تدون كتلة الرماد على غلاف رزمة أوراق الترشيح) .

وبعد الانتهاء من الترشيح لا بد من تجفيف المرشح مع الراسب . ولهذا الغرض ، يغطي قمع الترشيح بورقة تثقب في عدة أماكن ويثنى طرفها إلى الأسفل ، ثم يوضع وهو على هذه الصورة في خزانة التجفيف . وتستعمل للأغراض التحليلية خزانات تجفيف ذات تسخين كهربائي ومزودة بجهاز أوتوماتي لضبط درجة الحرارة المطلوبة (الشكل ٨ ، أ) . فهي أفضل بكثير من خزانات التجفيف التي تسخن من الخارج (الشكل ٨ ، ب) .

لا يجوز بأية حال من الأحوال ترك الراسب كى يجف أكثر من اللازم ولا يسمح بأن ترتفع درجة حرارة الخزانة عند التجفيف إلى درجة أعلى من ١٠٥ - ١١٠°م .

---

\* لحساب الكميات الضالمة أثناء غسل الرواسب أنظر كتاب أ . ياروسلافيتسيف : مجموعة مسائل وتعارين في الكيمياء التحليلية .



شكل ٨. خزائن التجفيف :

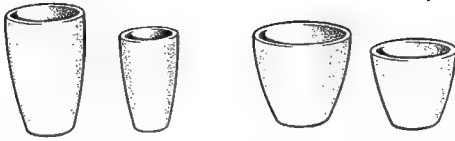
أ - خزانة تجفيف ذات تسخين كهربائي ب - خزانة تجفيف ذات تسخين بالمصباح الغازي ١ - مفتاح التيار ٢ - قرص المرحل الحرارى لتثبيت درجة الحرارة اللازمة ٣ - مصباح المراقبة ٤ - فتحات التهوية السفلى ٥ - فتحات التهوية العليا

وإذا اضطررنا بعد غسل الراسب إلى وقف العمل وتأجيله إلى اليوم التالى فإنه يفضل عندئذ عدم استخدام خزانة التجفيف ، وإنما يوضع قع الترشيح في الخزانة المخصصة للأدوات الزجاجية حيث ينشف الراسب جيدا حتى اليوم التالى ولن يبعث أكثر من الحد اللازم .

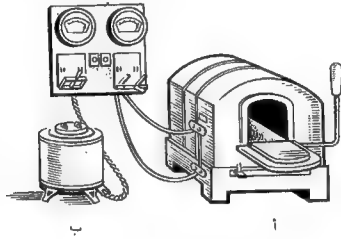
تستعمل من أجل تحميل الراسب بواتق من البورسلين أو الكوارتز أو البلاتين . وغالبا ما تستعمل في المخابر المدرسية بواتق من البورسلين ، وهى على نوعين منخفضة ومرتفعة (الشكل ٩) . وتصنع مثل هذه البواتق بعدة أحجام تتميز بعضها عن بعض بالأرقام حيث تستعمل في أغلب الأحيان البواتق رقم ٣ .

ولا بد من تسخين البواتق البورسلينية قبل الاستعمال ، ويتم ذلك إما في فرن لافع muffle furnace (الشكل ١٠) ، أ أو فرن بواتق crucible furnace (الشكل ١٠) ، ب) أو على مصباح غازى ، وفي درجة الحرارة التى يراد عندها تحميل الراسب فيها بعد .

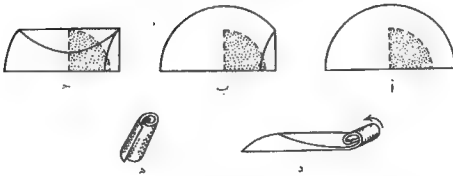
حرق ورقة الترشيح : تنفذ هذه العملية بطريقتين يتوقف اختيار إحدهما على خواص الراسب .



شكل ٩. بواتق من البورسلين : أ- بواتق منخفضة ، ب- بواتق مرتفعة

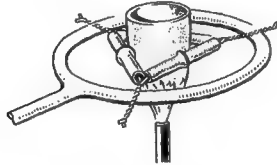


شكل ١٠. الأفران الكهربائية :  
أ- فرن لاف ، ب- فرن بواتق



شكل ١١. طي ورقة التزشيح الحاوية على الراسب :  
أ ، ب ، ج- لطي أطراف ورقة التزشيح ، د- لف الورقة ، هـ- التفافه مع الراسب

١ - لا يتفاعل الراسب أثناء التحميص مع كربون ورقة الترشيح المتفحمة . وهذا هو حال الرواسب  $Al(OH)_3$  و  $CaC_2O_4$  وغيرهما . ففي هذه الحالات تحرق ورقة الترشيح مع الراسب . ولتحقيق ذلك تسحب ورقة الترشيح مع الراسب من القمع بمجرد حيث تمسك من طرفها العلوى وتوضع على زجاجة نظيفة ثم تبسط عليها . وفي جميع هذه العمليات لا يجوز لمس الراسب بالأصابع . بعد ذلك تطوى ورقة الترشيح إلى نصفين بحيث يقع الراسب في أحدهما ( الشكل ١١ ، أ ) ويشنى الطرف الأيمن ( الشكل ١١ ، ب ) ثم الطرف العلوى ( الشكل ١١ ، ج ) . وبعد ذلك يظهر الراسب وكأنه موضوع في رزمة ( عندما تكون ورقة الترشيح كبيرة تنثنى على طولها مرة أخرى ) . وأخيراً تلف ورقة الترشيح على شكل لفافة ( الشكل ١١ ، د ، هـ ) بحيث يقع الراسب في منتصفها ، وتوضع في البوتقة .



شكل ١٢ . تحميص البوتقة على المصباح

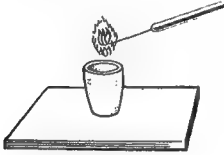
يوضع تحت نافذة سحب الغازات حامل حديدى مزود بحلقة عليها مثلث خزفى ، وتوضع البوتقة الحاوية لورقة الترشيح على هذا المثلث ( شكل ١٢ ) . ويضبط لهب المصباح بحيث لا تشتعل الورقة في البوتقة وإنما تنفحم ثم تترمد أى تتحول إلى رماد . فإذا اشتعلت ورقة الترشيح ، فإن تيار الغازات الساخنة قد يحمل معه جسيمات الرماد والراسب مما يؤدي إلى ضياع قسم من الراسب . ولهذا يجب في حال اشتعال ورقة الترشيح أن تغطى البوتقة بغطاء خزفى مخصص لهذا الغرض وأن ينخفض لهب المصباح .



٢ - يتفاعل الراسب مع الكربون الناجم عن تفحم ورقة الترشيع : تختزل مركبات الفلزات النبيلة والموكسدات (oxidantes) والعديد من المركبات الأخرى لدى تفاعلها مع الكربون . ولهذا تتزع (على قدر الإمكان) رواسب هذه المركبات عن ورقة الترشيع قبل البدء بعملية الترميد (التحويل إلى رماد incineration) . ويتم ذلك بطرائق مختلفة .

الطريقة الأولى : توضع البوتقة المحمصة حتى ثبات كتلتها على ورقة مصقولة أو زجاج نظيف جاف . تفتح ورقة الترشيع ويصب الراسب بمحذر في البوتقة . وفي حال صعوبة انفصال الراسب عن ورقة الترشيع لا تفتح الورقة وإنما يضغط لدى صب الراسب ضغطا خفيفا وبأصبعين على الجدران الخارجية لمخروط ورقة الترشيع .

تلف ورقة الترشيع مع المتبقى عليها من الراسب على شكل لفافة متراسة كما هو وارد في الحالة الأولى ، وتربط بسلك من البلاتين ثم تحرق فوق البوتقة كما هو مبين على الشكل ١٣ . أما جسيمات الراسب التي تسقط أثناء ذلك على الورقة ، فتجمع بمحذر وتلقى في البوتقة . هذا ويضاف الرماد إلى كتلة الراسب الأساسية .



شكل ١٣ . حرق ورقة الترشيع فوق البوتقة

الطريقة الثانية : بعد صب الراسب في البوتقة المحضرة ، تلف ورقة الترشيع على شكل لفافة غير متراسة بحيث إنها تنفتح عند وضعها في البوتقة وتعلق في الجزء العلوى منها ، دون أن تمس الراسب الموجود في القعر . وترمد ورقة الترشيع وهي في هذا الوضع فوق المصباح حيث يتساقط الرماد عندئذ ويتجمع مع الراسب . وبعد ذلك تغمص البوتقة في فرن لافع أو على المصباح .

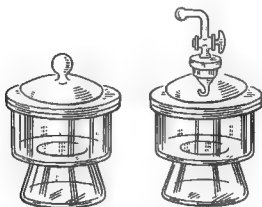
وفي كلتا الحالتين يجب فحص الورقة المصقولة (أو الزجاج) الموجودة تحت البوتقة فحصا جيدا وذلك بعد صب الراسب في البوتقة . فإذا وجدت عليها

جسيمات من الراسب ، وجب جمع هذه الجسيمات ونقلها بحذر إلى البوتقة مستخدمين لذلك فرشاة صغيرة أو ريشة .

الطريقة الثالثة : يصب الراسب من رأس مخروط ورقة الترشيح دفعة واحدة على ورقة مصقولة ويغطى بكأس جاف . أما ورقة الترشيح فتلف ثم تحرق في البوتقة . وبعدئذ يصب الراسب من فوق الورقة المصقولة إلى البوتقة حيث يحمص بالطريقة العادية .

**تحميم الراسب** : تقتصر عملية تحميم الراسب في بعض الحالات على حرق ورقة الترشيح في حين يبقى الراسب نفسه دون تغيير . وهذا ما يحدث مثلاً عند حرق وتحميم ورقة ترشيح تحتوي على راسب من  $BaSO_4$  .

أما في الحالات الأخرى ، فيتغير تركيب الراسب أثناء التحميم . فمثلاً ، عند تعيين الأيونات  $Ca^{2+}$  ترسب هذه الأخيرة بأكسالات الأمونيوم على هيئة  $CaC_2O_4 \cdot H_2O$  . ويتكون  $CaO$  لدى تحميم . هذا الراسب .



شكل ١٤ . الجفافات

وبعد تحميم الراسب على مدى ساعتين تسحب البوتقة من الفرن بواسطة ملقط بوتقة معدني وتوضع في الجفاف ( desiccator ) وهو وعاء محكم السد ( الشكل ١٤ ) توجد في الجزء السفلي منه مادة تمتص الماء وهي عادة كلوريد الكالسيوم المحمص . أما الجزء العلوي منه فأوسع من السفلي ويفصل عنه بصفيحة خزفية ذات ثقوب واسعة وتستخدم لحمل المواد المراد تجفيفها .

والجفاف يعمى الراسب المحمص من رطوبة هواء الخبير. فلو وضع الراسب ليبرد في جو الغرفة (حيث تبلغ الرطوبة النسبية ٦٠ - ٧٠ ٪) لامتص الرطوبة من الهواء وازدادت كتلته من جديد.

توزن البوتقة المبردة في المجفف على ميزان تحليلي وتدون الكتلة الناتجة في دفتر الخبير ، أما البوتقة فتحمص عشرين دقيقة أخرى وتبرد ثم توزن من جديد . فإذا تغيرت كتلتها بالمقارنة مع الكتلة السابقة بمقدار لا يزيد عن ٠,٠٠٠٢ جرام اعتبر التحميص منتهيا وشرع في عملية الحساب . وتسمى هذه الوسيلة بالتحميص حتى ثبات الكتلة .

ويجب التنويه إلى أن استعمال الأفران الكهربائية التي تعطى درجة حرارة تصل إلى ١٠٠٠ - ١٢٠٠ م° يخفض عادة مدة التحميص إلى ٣٠ - ٦٠ دقيقة . هذا وإن استخدام مصباح غازي ذي لمب جيد مرفوع الحرارة يسرع عملية التحميص أيضا .

وتجدر الإشارة إلى أنه إذا ارتكب أثناء التحليل خطأ لا يمكن إصلاحه (كأن يتردد المحلول مع الراسب أو يسيل قسم منه خارج ورقة الترشيح أو يضيع قسم من الراسب أو ما شابه ذلك) فلا يجوز متابعة التحليل نظراً لأن النتيجة ستكون خاطئة أصلاً . وهكذا فإنه يتوجب بمجرد اكتشاف خطأ لا يمكن إصلاحه أن يعاد التحليل كله من جديد .

### بند ١٣ - الحسابات في التحليل الوزني

إن الحسابات في التحليل الوزني بسيطة جداً في أغلب الحالات . وهناك في القسم التمهيدى أمثلة على القياسات الوزنية بأنواعها الثلاثة . ويتضح من هذه الأمثلة أن الحساب في النوعين الأولين يتلخص في حساب الكمية بالنسب المئوية : إذ تعين النسبة المئوية التي تشكلها كتلة العنصر المراد قياسه ضمن كتلة الوزنة المأخوذة .

وفي الحالة الثالثة ، حيث يحول العنصر المراد قياسه إلى صيغة وزنية ، يجري الحساب على مرحلتين :

١ - يحسب أولاً عدد الجرامات من العنصر المراد قياسه الموجودة في الكمية الحاصلة من الصيغة الوزنية (أو ما يقابلها) . وتستنتج هذه القيمة من النسبة بين الوزنتين الجزئيتين (أو الذريتين) للعنصر والصيغة الوزنية .

٢ - بعد ذلك (وكما هو الأمر في الحالتين الأوليين) نحسب النسبة المتوفاة لكتلة العنصر المراد قياسه في كتلة العينة المأخوذة كلها .

مثال : من وزنة مقدارها ٠.٣٢٨٨ جم لسيكة تحوى Al . حصل بعد المعالجة اللازمة على ٠.١١٢٤ جم من  $Al_2O_3$  . ما هي النسبة المتوفاة لـ Al الموجودة في السيكة ؟

لدى إجراء مثل هذا التحليل تذاب السيكة في أول الأمر في حمض الهيدروكلوريك :



ويلى ذلك ترسيب الأيونات  $Al^{3+}$  بمحلول مائى من النشادر :



وأخيراً يمحسب الراسب من هيدروكسيد الألومنيوم :



فلحل هذه المسألة ، لا يستدعى الأمر أن نحسب أولاً كمية  $Al(OH)_3$  التى نتج منها ٠.١١٢٤ جم من  $Al_2O_3$  ثم كمية  $AlCl_3$  الموافقة لـ  $Al(OH)_3$  الحاصلة وأخيراً كمية Al التى نتجت منها الكمية المعنية من  $AlCl_3$  . ويظهر بجلاء من المعادلات الثلاث أن ذرتين من Al قد تحولتا في نهاية الأمر إلى جزئ واحد من  $Al_2O_3$  . فاستناداً إلى هذه العلاقة نحسب كمية Al الموجودة في ٠.١١٢٤ جم من  $Al_2O_3$  أى نسبة Al في وزنة السيكة :

$$\begin{array}{l} Al_2O_3 \quad \quad 2Al \\ 101.96 \text{ g} - 53.96 \text{ g} \quad \quad x = \frac{0.1124 \times 53.96}{101.96} = a \text{ gramme Al} \\ 0.1124 \text{ g} - x \text{ g} \end{array}$$

ولا داعى لحساب القيمة العددية لـ  $a$ . فهذا الحساب يتطلب وقتا إضافيا لا مبرر له . ولهذا تحسب مباشرة كمية  $Al$  (بالنسب المئوية) الموجودة في السبيكة :

$$\begin{aligned} & 100 \% - (الوزنة) \text{ } 0.3288 \text{ g} \\ & y \% - a \text{ g} \\ y &= \frac{a \times 100}{0.3288} = \frac{0.1124 \times 53.96 \times 100}{101.96 \times 0.3288} = 18.09 \% \end{aligned}$$

تدخل عادة في علاقة الحساب الأخيرة قيم متغيرة إما أن يشار إليها في نص المثال أو أن يحصل عليها بنتيجة القياسات ، وهي مثلا : كتلة الوزنة وكتلة الراسب . كما تتضمن هذه العلاقة قيا ثابتة (كالأوزان الذرية والجزئية مثلا) لا تتعلق بظروف المثال ولا بظروف التجربة ، وهي في المثال المعنى الوزن الذرى لـ  $2Al$  والوزن الجزئى لـ  $Al_2O_3$  . بيد أن نسبة القيم الثابتة هي قيمة ثابتة أيضا يمكن حسابها مسبقا والتعويض بها عن نسبة القيم الثابتة ، وهكذا نجد في العلاقة السابقة أن :

$$\frac{2Al}{Al_2O_3} = \frac{53.96}{101.96} = 0.5292$$

وبالنتيجة تأخذ الصيغة الحسابية لهذا المثال الشكل التالى :

$$y = \frac{0.1124 \times 100}{0.3288} \times 0.5292 = 18.09 \%$$

وتدخل القيمة 0.5292 في جميع الحسابات وذلك عندما تعين نسبة  $Al$  من الصيغة الوزنية  $Al_2O_3$  .

وتسمى النسبة بين الوزن المكافئ لكل من العنصر المراد قياسه وصيغته الوزنية بالعامل التحليلي (analytical factor) ويرمز إليه عادة بالحرف  $F$  .

وتدرج قيم العوامل التحليلية في المراجع الموافقة .

ويعتبر استخدام العوامل التحليلية من الأمور المريحة وبخاصة عندما يحل في المخبر يوميا عدد كبير من عينات المادة الواحدة .

وعند الضرورة تحسب قيمة العامل التحليلي من النسبة بين الأوزان الجزئية .

**دقة الحسابات التحليلية :** يجب دائما إجراء الحسابات في العمل التحليلي بصورة منظمة ، ويقصد بذلك استخدام العدد اللازم فقط من الأرقام مع عدم حساب نتائج العمليات الوسطية . فاستخراج هذه النتائج يؤدي إلى إضاعة الوقت وازدياد احتمال ارتكاب الأخطاء . ويمكن تبسيط الحساب بأن تختصر في الحساب المعقد (في التحليل الجمعي بوجه خاص) جميع العمليات الوسطية وتوضع في صيغة حسابية واحدة دون الحاجة إلى استخراج النتائج الوسطية (ولتسهيل الحساب يرمز إلى هذه النتائج بأحرف) .

لا يجوز أبداً إجراء الحساب بدقة أكبر من الدقة المطلوبة . وعلاوة على ذلك ، فإنه يجب أن ندرك أن نتيجة الحساب لا يمكن أن تكون أدق من المعطيات الأصلية . وتعين دقة الرقم الناتج كما يلي : فهي تقدر في عمليتي الضرب والقسمة بعدد الأرقام المعنوية وفي عمليتي الجمع والطرح بعدد الأرقام العشرية .

ولا ينصح بإجراء العمليات على الأرقام التقريبية (إن معظم الأرقام في الحسابات التحليلية تقريبية) التي تختلف في دقتها . ولهذا فإنه لا بد قبل الشروع في عملية الحساب من تقرب جميع القيم المتوفرة وذلك حسب قاعدة الرقم الاحتياطي . ولتحقيق ذلك يترك في كل قيمة من هذه القيم عدد من الأرقام المعنوية (أو الأرقام العشرية) أكبر برقم واحد منه في القيمة الأقل دقة بين هذه القيم أو في القيمة التي يجب الحصول عليها في النتيجة النهائية .

ومن الممكن تقسيم جميع الحسابات التحليلية حسب درجة دقة نتائجها إلى فئتين:

١ - الحسابات التقريبية جدا ، والتي يترك في نتائجها النهائية رقم معنوي واحد ، وأحيانا رقمان معنويان ، أما الأرقام الأصلية فتقرب مسبقاً بحيث يترك فيها رقم احتياطي واحد . وبهذه الطريقة يجب إجراء جميع الحسابات التمهيدية كمقدار الوزن وكمية الكواشف المطلوبة وما شابه ذلك .

٢ - الحسابات ذات الدقة العالية حيث تعين هذه الأخيرة بدقة المعطيات الأصلية

التي تتألف نتائجها عادة من ٤- ٥ أرقام معنوية . وتنتمي إلى هذه الفئة الحسابات المتعلقة بنتائج التحاليل ، التي تتعين دقتها بدقة الوزن على الميزان التحليلي . ولا بد أن توافق هذه الدقة دقة جميع المعطيات الحسابية في عمليات هذه الفئة .

**تنظيم الحسابات ولتدوين النتائج :** لا تستخدم في الحسابات التحليلية بصورة أساسية سوى عمليتين حسابيتين هما الضرب والقسمة . ولهذا يجب أن تجري جميع حسابات الفئة الأولى بواسطة اللوغاريتمات . ويفضل لتسريع الحسابات استخدام الجداول اللوغاريتمية التي تعطى أربعة أرقام . وهنا يتم تقريب النتيجة أثناء عملية أخذ اللوغاريتم .

ويجب دوما إجراء الحساب حسب صيغة واحدة . ففي دفتر المحبر تقسم ، قبل كل شيء ، الورقة إلى حقلين يخصص الحقل الأول للعمليات الحسابية وتبلغ مساحته ثلث مساحة الورقة ، بينما تسجل في الحقل الثاني شروط المسألة والأسئلة والتناسبات المتعلقة بها ، وكذلك الصيغ الحسابية العامة .

وينظم في الدفتر حل المسألة المذكورة أعلاه على النحو التالي :

حقل الحسابات	الحقل الرخيص
	أخذت وزنة مقدارها ٠,٣٢٨٨ جم من سبيكة نحوي Al . وبعد المعالجة الكيميائية اللازمة حصل على راسب من $Al_2O_3$ كتلته ٠,١١٢٤ جم . احسب النسبة المئوية للألومنيوم في السبيكة .
	(١) ما هو عدد جرامات Al الموجودة في الراسب (وأي الوزنة) ؟
	$Al_2O_3 - 2Al \quad x = \frac{0.1124 \times 2Al}{Al_2O_3}$ $\frac{2Al}{Al_2O_3} = \frac{F}{2Al/Al_2O_3} = 0.5292$ $x = 0.1124 \times 0.5292$
	(٢) ما هي النسبة المئوية للألومنيوم في السبيكة ؟
	$0.3288 \text{ g} - 100\%$ $x \quad - \quad y\%$
$\log 0.1124 = \bar{1}.0507$ $+ \log 0.5292 = \bar{1}.7237$ $\log 100 = 2$ <hr/> $0.7744$ $\log 0.3288 = \bar{1}.5170$ $\log y = 1.2574$ $y = 18.09$	$y = \frac{x \times 100}{0.3288} = \frac{0.1124 \times 0.5292 \times 100}{0.3288} = 18.09\%$

هذا ولا حاجة مطلقاً للمسودات عندما تنظم العمليات بالطريقة السابقة .

#### بند ١٤ - دفتر المخبر

يسجل الطلاب فوراً نتائج جميع القياسات والحسابات والملاحظات أثناء سير التحليل في دفتر المخبر ، وذلك حسب النموذج المقرر لذلك (انظر ص ٩٤) .

يبدأ نص العمليات مسبقاً ويدون في الدفتر بعد التفكير ملياً بالخطوات المقترحة لعملية التحليل . وتترك في هذا النص فراغات تسجل فيها أثناء العمل نتائج القياسات (كتلة الوزن وكتلة البوتقة وحجم المحاليل وما شابه ذلك) .

وتسجل نتائج جميع القياسات في دفتر المخبر مباشرة . ولا يجوز بأية حال من الأحوال تسجيل النتائج على أوراق منفصلة أو في دفاتر المذكرات والجبب الخاصة . ففصاع مثل هذه الأوراق أو الدفاتر يحتم إعادة التحليل من جديد .

ولا يجز إجراء أية تصحيحات في الدفتر . فإذا صدف وجود كتابة غير صحيحة ، فإنه يجز شطبها بخط رفيع وكتابة العبارة الصحيحة فوقها ثم تسجل على هامش الدفتر الأسباب التي دعت إلى إجراء هذا التصحيح .

يبدأ التسجيل في دفتر المخبر برقم العملية واسمها . وبعد ذلك تسجل المعطيات التالية :

١ - خطوات عملية التحليل ومعادلات التفاعلات الجارية .

٢ - الحسابات التمهيدية :

(أ) حساب كتلة الوزن : المعطيات الأولية ، الحساب .

(ب) حساب كمية المذيب : المعطيات الأولية ، الحساب .

(ج) حساب كمية المرسب : المعطيات الأولية ، الحساب .

٣ - محضر عملية التحليل . تسجل في هذا المحضر تسميات القياسات ونتائجها فقط . مثال ذلك :

بلغت كتلة البوتقة مع الوزن بعد التحميص الأول ٩,٨٣٥٦ جم .. الخ .

٤ - حساب نتيجة التحليل :

(أ) المعطيات الأولية (الأوزان الذرية والجزيئية ، قيم العوامل وما شابه ذلك) .



(ب) التناسبات الضرورية .

(ج) الصيغة الحسابية والنتيجة الحاصلة (تحتسب على هامش دفتر المخبر) .

٥ - يومية التحليل . يدون فيها يوميا تاريخ اليوم الجارى وتسجل جميع العمليات المنجزة من العمل المعنى في ذلك اليوم ومدة إنجازها وكذلك بعض الملاحظات والمشاهدات أثناء سير العمل .

يسجل كل عمل جديد على صفحة جديدة من الدفتر . وبما أن تهيئة دفتر المخبر تتم قبل البدء بعملية التحليل ، لذا تترك صفحة بيضاء بين نهاية العمل السابق وبداية العمل التالى .

ويعرض في بند ٢٣ (ص ٩٤) نموذج حول كيفية التسجيل في دفتر المخبر .

#### بند ١٥ - الموازين وعملية الوزن

يستخدم الميزان لقياس الكتلة . فبواسطته يقارن بين قيمتى الكتلة الساكنة لجسمين أحدهما يراد وزنه والآخر نموذجي (السنجات) .

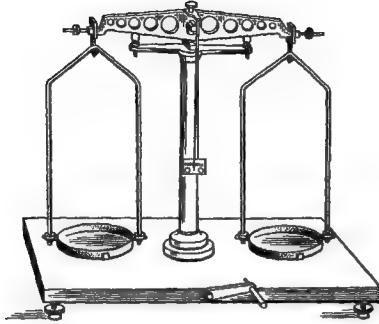
وتستخدم في المخابر الكيميائية الحديثة ثلاثة أنواع من الموازين هى :

١ - الميزان الكيميائى التكنيكى (شكل ١٥) ويستعمل لتحديد الأوزان التقريبية للأجسام التى تصل كتلتها إلى ١ كج وبدقة تتراوح بين ٠,١ و ٠,٠١ جم (وذلك تبعا للحمولة الموضوعة عليه) .

٢ - الميزان التحليلى وتبلغ حمولته القصوى ٢٠٠ جم وتصل دقته إلى ٠,٠٠٠٢ جم .

٣ - الميزان الميكروئى ذو الحمولة القصوى البالغة ٢٠ جراما (أو ٢ جم) وتصل دقة الوزن فيه إلى عدة أجزاء مئوية من المليجرام .

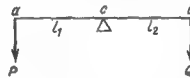
تكون الأجزاء الرئيسية في هذه الأنواع الثلاثة من الموازين واحدة . ولا تختلف هذه الموازين بعضها عن البعض إلا بحجمها ودقة صنعها وبعض الأدوات الإضافية التى يزود بها البعض منها .



شكل ١٥ . الميزان الكيميائي التكتيكي

ويعمل الشكل ١٦ عائق الميزان ذي الكفتين ، حيث نرى عليه النقطتين « ب » و « ج » اللتين تمثلان مكان تطبيق القوى ، أما النقطة الواقعة بينهما فترمز إلى نقطة الارتكاز ، وتسمى كل من المسافة « ج ب » بمساعد الميزان ويرمز إليهما على التوالي بـ  $l_1$  و  $l_2$  .

وبالإضافة إلى الميزان ذي الكفتين يستخدم في المختبر الكيميائية على نطاق واسع الميزان ذو الكفة الواحدة . ويعتمد مبدأ هذا الميزان على التشوه الذي يطرأ على نابض لولبي رفيع وذلك تحت تأثير قوة ثقل الجسم الموزون والذي تبلغ كتلته القصوى ٢٠٠ ملجم . فهذه الموازين التي تعتمد على تشوه الجسم المرن لا تقيس الكتلة وإنما تقيس قوة الثقل ، أو الوزن .



شكل ١٦ . مخطط عائق الميزان

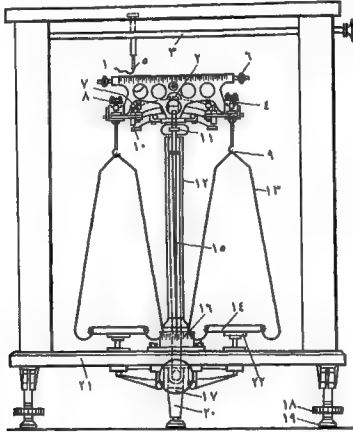
وتتعلق قياساتها بالقيمة المحلية لتسارع (عجلة) قوة الثقل .

ولا يستغرق الوزن على الميزان ذي الكفة الواحدة سوى بضع ثوان . إذ توضع الوزنة على الكفة أو تعلق على كلاب الميزان وتقرأ النتيجة على اللوحة المدرجة .

## بند ١٦ - الميزان التحليلي

الميزان التحليلي (شكل ١٧) جهاز قياس دقيق جدا لا يمكن بدونه إجراء أى تحليل بالطريقة الكيميائية .

تركيب الميزان التحليلي : يمكن تقسيم جميع أجزاء الميزان التحليلي إلى قسمين : (أ) أجزاء رئيسية و (ب) أجزاء مساعدة (أى الأجزاء التى تحافظ على سلامة الأجزاء الرئيسية وتسهل عملية الوزن) .

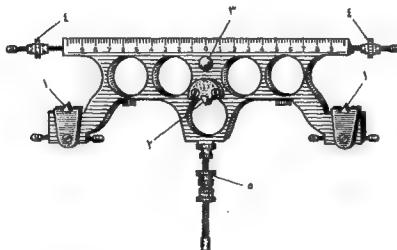


شكل ١٧ . الميزان التحليلي :

- ١ - العائق ، ٢ - مؤشر الارتكاز المركزى ، ٣ - حامل الراكب ، ٤ - المؤشر الجانبي ، ٥ - علاقة (أو خطاف) الراكب ، ٦ - صامولة التمييز الأفقية ، ٧ - قائمة مكبح العائق ، ٨ - صفحة الحلقة ، ٩ - علاقة الكفة ، ١٠ - ذراع مكبح العائق ، ١١ - صامولة التمييز الرأسية ، ١٢ - عمود الميزان ، ١٣ - قوس الكفة ، ١٤ - كفة الميزان ، ١٥ - المؤشر ، ١٦ - لوحة التدريج ، ١٧ - مقبض المكبح ، ١٨ - ساق الاستناد الأمامية ، ١٩ - مسند الساق ، ٢٠ - ساق الاستناد الخلفية ، ٢١ - اللوحة الرئيسية ، ٢٢ - مسند مكبح الكفة

إن العائق هو الجزء الرئيسى الهام فى جميع الموازين ذات الكفتين بما فى ذلك الموازين التحليلية .

وعائق الميزان التحليلى عبارة عن صفيحة تشبه المستطيل أو المثلث (شكل ١٨) . وتتخللها فجوات صنعت خصيصا لتخفيف كتلة الصفيحة . ويجب أن



شكل ١٨ . عائق الميزان التحليلى :

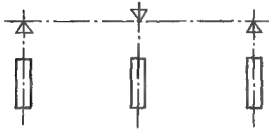
- ١- مؤشر الحمل ، ٢- مؤشر الارتكاز ، ٣- منظم ارتفاع مؤشر الارتكاز ، ٤- صامولة التمييز الأمامية ، ٥- صامولة التمييز الخلفية

تكون المادة التى يصنع منها العائق متينة وخفيفة بقدر الإمكان . ولهذا يصنع العائق من البرونز أو سبيكة من الألومنيوم والمغنسيوم .

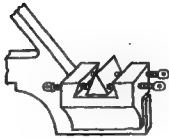
وأهم جزء فى العائق هو المواشير ، التى تقوم بدور نقاط الارتكاز ونقاط تطبيق القوى . ويجب أن تكون المادة التى تصنع منها المواشير قاسية جدا ، والهدف من ذلك هو المحافظة على حافة المؤشر الحادة من التلف وتأمين مفصل متحرك ذى احتكاك أصغرى . وتستعمل لهذا الغرض عادة المعادن كالعقيق agate أو العقيق الأبيض chalcedony



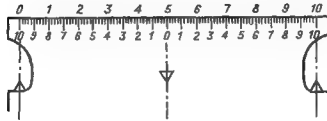
شكل ١٩ . مؤشر الميزان



شكل ٢٠ . منقطع موضع المؤشر  
على عائق الميزان



شكل ٢١ . تثبيت المؤشر على  
العائق



شكل ٢٢ . لوحة التدرج المخصصة للراكب . يبدأ التقييم السفلي من  
الصفر الكائن في وسط اللوحة بينما يبدأ التقييم العلوي من اليسار

وموشور الميزان ثلاثى السطوح ومتساوى الساقين (الشكل ١٩) . وتسمى الزاوية عند قمة الموشور بزاوية الحد وهي أكبر بكثير من الزاوية التي يشكلها السطحان الجانبيان للموشور . ولو كان الأمر عكس ذلك لكانت حافة الموشور حادة جدا وأدى ذلك إلى تلفه بسرعة . وتتوضع المواشير على العاتق وفق قاعدة معينة وهي : أن محاور جميع المواشير يجب أن تكون متوازية فيما بينها ومتعامدة مع مستوى العاتق ، ويجب أن تقع حافات الارتكاز الثلاث في مستوى واحد (الشكل ٢٠) . ويسمى الخط المستقيم المار بمنتصفات المواشير الثلاثة بخط المواشير . وتثبت المواشير على العاتق بواسطة ما يسمى بالسرّج وبرأخى الاستناد (شكل ٢١) . وهذا التثبيت يجب أن يكون متينا جدا ، نظراً لأن أى انزياح للمواشير معها كان طفيفا يجعل الميزان غير دقيق .

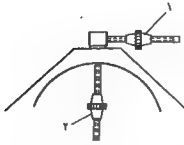
ويجهز الميزان بلوحة مدرجة تقع في القسم العلوى من العاتق المستطيل بينما تثبت في العاتق المثلاثى الشكل على قاعدة خاصة بارزة إلى الأمام (شكل ٢٢) . وترتبط تدريجات اللوحة ارتباطا دقيقا بوضع المواشير على العاتق : فالتدرجية الوسطى تقع في مستوى عمودى على خط المواشير ويمر خلال الحافة الحادة للموشور الأوسط (موشور الارتكاز) ، أما التدرجتان الجانبيتان ، فتقعان مباشرة فوق حافتي الموشورين الجانبيين (موشورا الحمل) .

ويمكن أن ترقم التدريجات على اللوحة المدرجة بأشكال مختلفة . إذ ينسب عادة إلى التدرجية الوسطى الرقم "٥" ويعطى الرقم "١٥" للتدرجتين الجانبيتين (سلم سارتوريوس) وفي نظام آخر (سلم بونجيه) يكون الرقم "٥" على اليسار والرقم "١٥" في المنتصف والرقم "١٥" على اليمين . إذن ، فكل مساعد من ساعدى العاتق مقسم تقسيماً دقيقاً إلى عشر (أو خمس) تدريجات كبيرة . وتقسم كل تدريجة كبيرة بدورها إلى خمس أو عشر تدريجات صغيرة . ويتبع من ذلك أن كل تدريجة كبيرة في السلم المدرج تعادل تماماً ٠,١ من طول الساعد وتساوى التدرجية الصغيرة ٠,٠٢ أو ٠,٠١ من طول الساعد .

تستخدم اللوحة المدرجة في تعيين الرقمين الثالث والرابع بعد الفاصلة في نتيجة الوزن . ويستعان لهذا الغرض براكب (rider) (انظر ص ٦٦) يمكن نقله على اللوحة المدرجة من مكان إلى آخر وذلك بواسطة أداة مؤلفة من محورين ثابتين

للتوجيه وآخر متحرك ومزود بكلاب (خطاف) وتقع جميعها فوق العاتق .

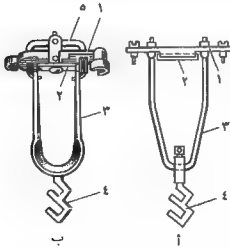
ولمراقبة اهتزازات العاتق هناك مؤشر طويل مثبت في منتصف العاتق وتنوس نهايته السفلى أمام لوحة مدرجة صغيرة مثبتة في قاعدة عمود الميزان ومقسمة عادة إلى ٢٠ تدريجة غير مرقمة .



شكل ٢٣ . العلم ( ١ ) وصامولة التعبير  
الرئيسية ( ٢ )

وتتم موازنة العاتق ، أو بتعبير آخر .  
إزاحة مركز ثقله ، بواسطة ثلاث صواميل  
تعبير متحرك على محاور من الصلب مزودة بسن  
لولبي ومثبتة في أطراف العاتق . ومن بين  
صواميل التعبير الثلاث هذه هناك صامولتان  
أفقيتان تستخدمان لإزاحة مركز ثقل العاتق  
نحو اليمين أو اليسار . أما صامولة التعبير  
الثالثة ، والتي تتحرك في مستوى شاقولي

(تتحرك غالبا على محور المؤشر) ، فتخصص لرفع أو خفض مركز ثقل العاتق .  
ويستعاض أحيانا عن صامولتي التعبير الأفقيتين بصامولة واحدة تسمى بالعلم  
(شكل ٢٣) .



شكل ٢٤ . الحلقات :

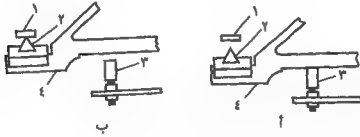
أ- حلقة لا تنفك ، ب- حلقة تنفك ،  
١- صفيحة ، ٢- وسادة ، ٣- قوس لتعليق  
الكفة ، ٤- كلاب ، ٥- قوس الارتكاز

وهناك اتصال متحرك بين العاتق  
وبقية أجزاء الميزان تؤمنه الوسائل وهي  
عبارة عن ألواح مسنفة تصنع من  
المادة نفسها التي يصنع منها المؤشر .  
وأثناء العمل تلامس الحافة الحادة من  
كل مؤشر الوسادة . ويستند المؤشر  
الأوسط (مؤشر الارتكاز) إلى وسادته  
أثناء الوزن ، في حين تكون الوسادة  
معلقة على كل من المؤشرين الجانبيين  
(مؤشرا الحمل) اللذين تتجه حافظتهما  
الحادتان إلى الأعلى .

وللعائق قاعدة هي عمود الميزان المثبت جيداً على اللوحة الرئيسية (القاعدة الرئيسية) . وتوجد في أعلى العمود وسادة مخصصة لموشور الارتكاز للعائق .

ويتصل عائق الميزان بالكفتين بواسطة حلقات تثبت فيها الوسائد . وتختلف هذه الحلقات من ميزان إلى آخر . فهناك حلقات غير قابلة للثقل (شكل ٢٤ ، أ) وتتألف من صفيحة ١ تلتصق بها الوسادة ٢ من الأسفل . ويثبت في الصفيحة قوس ٣ مزود بكلاّب ٤ تعلق فيه كفة الميزان . وتستعمل أيضاً حلقات يمكن تفكيكها (الشكل ٢٤ ، ب) .

يعلق قوس الكفة بكلاّب الحلقة . وتميز كفة الميزان التحليلي عن كفة الميزان الكيميائي التكنيكي في أنها عبارة عن صفيحة دائرية مقعرة قليلاً وحافتها مشنية نحو الأسفل . فن كفة بهذا الشكل يمكن بالفرشاة وبسهولة نزع أية قذارة تقع عليها .



شكل ٢٥ . الأوضاع المفضلة للمواشير والوسائد :

أ- المكبح مقفل : يستند العائق ٤ على نقطة الارتكاز ٣ ويفصل الموشور ٢ عن الوسادة ١ ،  
ب- المكبح مفتوح (أثناء الوزن) : وهنا يرتفع العائق عن نقطة الارتكاز ويتلاصق الموشور مع الوسادة

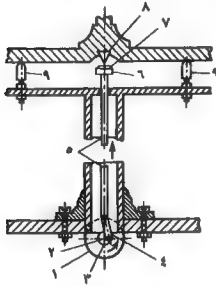
أداة المكبح : يعتبر المكبح arrester الجزء الهام بين الأجزاء المساعدة في الميزان التحليلي . وهو مخصص لفصل الموشور عن الوسادة لدى الانتهاء من عملية الوزن (شكل ٢٥) . وإذا لم يكبح الميزان فإن الحافة الحادة للموشور تلتف بسرعة وذلك من جراء ارتكازها الدائم على الوسادة حيث يزداد الاحتكاك ويفقد الميزان حساسيته .

ويجب أن نتذكر أن مواشير الميزان المشية والحادة ، وبخاصة الموشور الأوسط ، تتحمل أثناء عملية الوزن حملاً كبيراً . ويبلغ الحمل الأعظمي عند الميزان التحليلي



٢٠٠ جم . أما الحمل الأعظمى المطبق على الموشور الأوسط ، فيساوى مجموع كتلة كل من الجسم الموزون والسنجات والعاثق أى حوالى ٥,٥ كجم . فإذا استمر تأثير هذا الحمل فترة طويلة أدى ذلك بسرعة إلى تعطل الموشور .

تختلف أدوات الكبيح من ميزان إلى آخر . ويثل الشكل ٢٦ أبسط هذه الأدوات وهو مكبيح ذو قوائم ثابتة . فلدى تدوير مفتاح المكبيح ١ فإن القرص اللامتركز ٣ (الاكستريك excentric)



المتصل معه يدفع وسادة ٧ الموشور الأوسط ٨ بواسطة ذراع التوصيل ٤ والعمود المتزلق ٥ . عندئذ تتلطف الوسادة الموشور ٨ وترفع العاثق الذى كان مستنداً قبل ذلك على القائمتين ٩ . وعندما يفتح المكبيح يصبح بإمكان العاثق أن ينوس نظراً لأن مواشيره تتلامس مع الوسائد الخاصة بها . ويحصل عكس ذلك عند إغلاق المكبيح : إذ تهبط وسادة موشور الارتكاز ويستند العاثق على القائمتين ٩ . وتتشكل بين المواشير الثلاثة والوسائد فجوات متساوية لا يتعدى طولها ٣,٥ ملم ، ذلك أن الفجوات الكبيرة قد تؤثر تأثيراً سلبياً على سلامة المواشير .

شكل ٢٦ . مخطط آلية الرفع فى جهاز الكبيح :

- ١-مفتاح للكبيح ، ٢-محور ،
- ٣-قرص لا متمركز ، ٤-ذراع
- توصيل ، ٥-عمود متزلق ، ٦-رأس ،
- ٧-وسادة ، ٨-الموشور المركزى ،
- ٩-قوائم

وفى أدوات الكبيح الأخرى ترتفع القائمتان محررة بذلك موشور ارتكاز العاثق عن الوسادة كما تنفصل الحلقات عن المواشير .

تتلامس المواشير مع الوسائد عند فتح المكبيح . ولهذا فإن تدوير مفتاح المكبيح يجب أن يتم ببطء وسلاسة وإلا اصطدمت الوسائد بالمواشير بصدمة وأدى ذلك إلى تلفها .

يتعلق عمر الميزان بعمل المكبح الذى يجب أن تراقب حالته باهتمام . وفى حال اكتشاف عطل فيه ينبغى إعلام الأستاذ أو محضر المحبر بذلك فوراً .

ويعمل مع مكبح العائق فى آن واحد مكبح الكفتين الذى يلتقط الكفتين من الأسفل ويمنعها من الاهتزاز عندما يكون المكبح مغلقاً . وفى بعض الموازين لا يوجد مكبح متحرك للكفتين وإنما تستند الكفتان عند غلق المكبح على ركيزتين موجودتين تحتهما .

يجب أن تقع جميع حواف المواشير الحادة أثناء عملية الوزن فى مستوى أفقى وأن يأخذ عمود الميزان وضعاً عمودياً تماماً . ولضبط سوية الميزان هناك قائمتان أماميتان ملولبتان مثبتتان فى قاعدة الميزان الأساسية . فلإعطاء عمود الميزان وضعاً عمودياً تدار القائمتان الملولبتان فى هذا الاتجاه أو ذاك مع مراقبة الشاقول المثبت وراء أو إلى جانب العمود ، وتستمر العملية إلى أن يتطابق حد الشاقول مع قمة الهروط المثبت على قاعدة عمود الميزان .

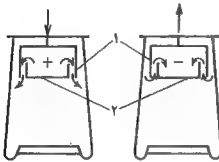
ولكى لا تغرز نهايتا القائمتين الحادثتان فى الطاولة توضع تحتهما بطاقة معدنية ذات تجويف .

يجب أن تكون قاعدة الميزان التى تتركب عليها جميع أجزائه متينة جداً . وهى تصنع غالباً من الزجاج الأسود أو الرخام (المرمر) . ولحماية الميزان من الغبار وتيارات الهواء يوضع ضمن صندوق خشبي زجاجي ذى نافذتين جانبيتين ، تستخدمان أثناء الوزن . هذا ويمكن رفع الواجهة الأمامية للصندوق نحو الأعلى حيث يلجأ إلى ذلك أثناء تجميع أو تصليح الميزان وأثناء صيانته .

الخمء damper : يقوم عائق الميزان التحليلي من النوع المذكور أعلاه بحركات اهتزازية وذلك عندما يخرج عن حالة التوازن . ويتضاءل دور الاهتزازات ببطء شديد مما يجعل عملية الوزن تستغرق وقتاً طويلاً . وتسمى مثل هذه الموازين بالموازين الدورية .

وإلى جانب الموازين الدورية ، هناك موازين لا دورية تكبح فيها الحركات الاهتزازية للعائق والمؤشر بواسطة آلة خاصة تدعى الخمء (أو المهدئ) .

ويتألف المخذم من كأسين خفيفين يتجه قعرهما نحو الأعلى وهما مثبتان على قوسى كفتى الميزان (شكل ٢٧) . وهما يغطيان ، بدون أى احتكاك ، كأسين آخرين مثبتين بعمود الميزان . وعندما يهبط الساعد الأيمن للميزان يركب الكأس المتحرك على الكأس غير المتحرك وينضغط عندئذ الهواء الموجود داخل الكأسين حيث يكبح حركة العائق لدى خروجه من خلال الفتحة الضيقة الكائنة بين الكأسين . ومع هبوط الساعد الأيمن للميزان يرتفع الساعد الأيسر فى آن واحد ويدخل الهواء إلى الفراغ الكائن بين الكأسين . فنتيجة هذا الكبح الثنائى يتوقف عائق الميزان بسرعة عن الاهتزاز . وعندما تكون كفتا الميزان فارغتين فإن مؤشر العائق يشير فوراً إلى نقطة الصفر .



شكل ٢٧ : المخذم :

- ١- كأس متحرك يثبت على كفة الميزان ،
- ٢- كأس ثابت . عند خفض الكفة اليسرى ويدفع الكفة اليمنى بتشكيل ضغط فى الكأس الأيسر ويظهر الكأس الأيمن من الهواء . تدل الأسهم على حركة الهواء

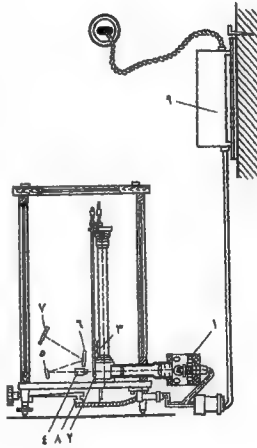
راسم الوزن weightograph : عند تكرار عملية الوزن تتعب عيننا المحلل الكيميائى من جراء مراقبة اهتزاز المؤشر وقراءة التدرجات الصغيرة على لوحة المؤشر المدرجة . كما أن الميكروسكوب والمرآة المقعرة اللذين يستخدمان لتكبير المؤشر وتسهيل قراءة تدرجات لوحته يتعبان العينين أيضا . ولهذا تزود الموازين الحديثة بأداة مطورة تساعد على قراءة وحساب التدرجات على لوحة المؤشر وتسمى هذه الأداة براسم الوزن ومو ممثل على الشكل ٢٨ .

كيفية نقل السنجات : تزود الموازين التحليلية الحديثة بأداة تسمح بوضع السنجات على الكفة دون لمسها مباشرة . ففى بعض أنواع الموازين يستعمل مفتاح خاص لنقل السنجة المطلوبة ووضعها على كفة الميزان ثم رفعها عنها عند الضرورة . وغالبا ما يتم نقل السنجات الخفيفة فقط (أقل من جرام) بهذه الطريقة الآلية . أما السنجات الثقيلة ، فتنتقل ، كالعادة بالملقط .

والميزان ADB-200 (شكل ٢٩) هو الميزان التحليلي ذو الخمد الأكثر انتشاراً في مختبراتنا . فهو يسمح بنقل جميع السنجات الأقل من الجرام بواسطة مفتاح واحد مزدوج .

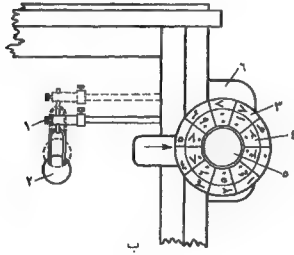
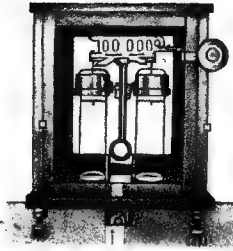
توجد في الطرف الأيمن من عائق هذا الميزان صفيحة خفيفة من الألومنيوم ، وهي تقع تماماً فوق الحافة الحادة للموشور الأيمن ، وتكون متعامدة مع عائق الميزان . ويمكن أن تهبط على هذه الصفيحة السنجات من فئة المليجرامات وذلك بواسطة أذرع تدار بالمفتاح . وهذه السنجات عبارة عن حلقات مصنوعة من أسلاك من الألومنيوم مختلفة المقطع .

وعندما يقع الصفر الموجود على قرصي المفتاح ٣ و ٤ أمام السهم يعني ذلك أن جميع السنجات مرفوعة ولا تلامس الصفيحة . وعند تدوير قرصي المفتاح وتحويلها إلى وضع ثابت آخر تهبط الأذرع وتتحرك بعض السنجات (أو كلها) من الكلابات التي تعلق عليها ، و«تجلس» على الصفيحة . وتشير الأرقام الموجودة أمام السهم على قرصي المفتاح إلى كتلة السنجات المحملة بالمليجرامات (تبلغ هذه الكتلة ٥٨٠ ملجم على الشكل ٢٩) . ففي هذه الحالة يكون عائق عملاً بالسنجات : ٠,٥٠٠ و ٠,٢٠٠ و ٠,١٠٠ جم .



شكل ٢٨ . واسم الوزن :

- ١-جهاز الاضاءة ، ٢-لوحة تدريج صغيرة
- شفاطة ، ٣-لوحة تدريج كبيرة ، ٤-مكثف ،
- ٥-المرآة الأولى ، ٦-المرآة الثانية ، ٧-شفاطة
- شفاطة ، ٨-للمفتاح ، ٩-محور



شكل ٢٩ . الميزان ذو الحمند ADB-200 :

أ- المظهر الخارجى ؛ ب- آلية وضع السجلات من فئة الميجرامات على عائق الميزان ؛ ١- ذراع لرفع وتعليق السجلات على عائق الميزان ؛ ٢- منجى من فئة الميجرامات على شكل حلقة ؛ ٣- القرص الخارجى للمفتاح ؛ ٤- القرص الداخلى للمفتاح ؛ ٥- المفتاح ؛ ٦- عجلة تحريك الذراع

أما الأجزاء من الألف والعشرة آلاف من الجرام فتقرأ من اللوحة المدرجة التي تظهر على شاشة راسم الوزن .

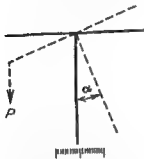
إن استعمال الموازين اللادورية بسيط ومريح جداً ، كما أن عملية الوزن تتم عليها بسرعة كبيرة . بيد أن هذه الموازين أقل حساسية من الموازين الدورية . فإذا كانت التدريجة الصغيرة على لوحة المؤشر في الموازين الدورية تعادل ٠,٣ ملجم ، فإنها تساوى في الموازين ذات المحمد ١ ملجم ويعود السبب في ذلك إلى أن عاتق الميزان ذا المحمد يكون مثقلاً جداً بالمحمد وغيره من الأدوات وذلك بالمقارنة مع عاتق الميزان الدورى . وكما سنبين أدناه ، فإن كتلة عاتق الميزان تتناسب تناسباً عكسياً مع حساسيته . ولهذا ينبغي استعمال الموازين الدورية عند القيام بأبحاث علمية على درجة كبيرة من الدقة .



شكل ٣٠. اختبار درجة استهلاك المواشير :  
أ - الظفر يترقق على الحافة ، ب - الموشور « يسحج » الظفر

**لغات نتائج الميزان :** يجب أن يعطى الميزان نتائج واحدة عندما يعاد وزن جسم واحد ذى كتلة ثابتة لا تتغير . وتتوقف خاصية الميزان هذه على صحة تعبير وضبط الميزان وحالة المواشير الموجودة فيه . فإذا طرأ على الموشور عطب ما ( كأن يشتمل أو يتشقق مثلاً ) فإن يعطى الميزان عندئذٍ نتائج صحيحة حتى ولو كان معياراً ومضبوطاً بشكل صحيح . وتختبر حدة حافة الموشور بالظفر : فعند تمرير الظفر ( طرف الظفر ) على طول الحافة الحادة للموشور يجب ألا نشعر بأى اعرجاج أو عدم استواء ( الشكل ٣٠ ، أ ) . وعند تمرير الظفر ( وهو منبسط ) على عرض الموشور ( الشكل ٣٠ ، ب ) فإن على الحافة الحادة للموشور أن « تسحج الظفر » . وإذا انزلت الظفر على الحافة دل ذلك على أن الموشور غير صالح للاستعمال . ومن البديهي أن هذا الاختبار لا يجرى إلا بعد رفع العاتق .

**حساسية الميزان :** تزداد حساسية الميزان كلما ازدادت زاوية انحراف العاتق تحت تأثير قوة واحدة . ومن الأفضل ألا يعبر عن حساسية الميزان بمقدار الزاوية وإنما بمقدار القوة أى الحمل الإضافي المطبق على أحد ساعدي العاتق والذي يسبب انحراف المؤشر انحرافاً معيناً ( شكل ٣١ ) . ويسمى الحمل الإضافي ( بالمليجرام ) المطبق على العاتق ، والذي يسبب انحراف المؤشر بمقدار تدريجية واحدة بقيمة التدرج . وهذه القيمة تعبر عن حساسية الميزان أيضاً ، وهى تتناسب تناسباً عكسياً معها . فعندما تكون قيمة التدرج  $\frac{1}{4}$  ملجم ، فإن الحساسية تساوى عندئذ تدريجتين .



شكل ٣١ . انحراف مؤشر العاتق لدى تطبيق ثقل ثالث على أحد الساعدين :  
 $P$  - القوة المسببة للانحراف ،  
 $\alpha$  - زاوية انحراف المؤشر

ويعبر رياضياً عن حساسية الميزان بالعلاقة التالية :

$$\tan \alpha = \frac{Pl}{qd}$$

حيث  $P$  - الحمل أو الوزن الذى يسبب انحراف العاتق ،

$l$  - طول العاتق ،

$q$  - كتلة العاتق ،

$d$  - المسافة بين مركز ثقل العاتق ونقطة ارتكازه ( أى الحافة الحادة للموشور الأوسط ) .

يتضح من هذه العلاقة أن انحراف المؤشر يتناسب طردياً مع القيمتين  $P$  و  $l$  وعكساً مع القيمتين  $q$  و  $d$  . وباعتبار آخر ، فإن انحراف المؤشر يزداد كلما ازداد الحمل أو الوزن الإضافي وطول العاتق ، وهو يتضام كلما ازداد ثقل العاتق وازدادت المسافة  $d$  .

وبالرغم من أن طول العاتق يقع فى بسط المعادلة ، إلا أنه لا تصنع موازين تحليلية ذات عاتق طويل ذلك أن العاتق الطويل يتعرض لانحناء أكبر منه عند العاتق الصغير ، وهذا يفرض أن يكون أكثر متانة وبالتالي أكثر ثقلاً علماً بأن كتلته ستزداد بسرعة أكبر بكثير من طوله .

ولكى يتمتع الميزان بحساسية جيدة (تبلغ قيمة التدريج حوالى ٠.٣ ملجم ولا يجوز أن تتعدى بأية حال من الأحوال ١ ملج) يجب أن يقع مركز ثقل عاتقه عند الحافة الحادة لموشور الارتكاز على أن يكون أخفض منها قليلا ، وألا يعلو عليها أبدا .

وإذا رفعت صامولة التعمير العمودى إلى نقطة أعلى من الحافة الحادة لموشور الارتكاز (أى يصبح مركز ثقل العاتق أعلى من نقطة الارتكاز) وقعت الجملة عندئذ فى وضع توازن غير مستقر . ولن يستطيع مثل هذا العاتق التوسان أبدا . فعند وضع حمل مؤقت ما على إحدى كفتى هذا العاتق تهبط هذه الكفة وتبقى مستقرة فى هذا الوضع نظراً لأن مركز ثقل العاتق يقع آنذاك فى أخفض نقطة من نقاطه المحتملة . والآن عندما يطبق حمل على الساعد الآخر من العاتق بحيث يرتفع مركز ثقل هذا الأخير ويتحول إلى الجهة الأخرى من نقطة الارتكاز ، تهبط الكفة الثانية وتبقى على هذا الوضع مرة أخرى . وتسمى هذه الظاهرة بـ « انقلاب » العاتق .

وإذا خفضت كثيراً صامولة التعمير العمودى فى هذا الميزان ساءت حساسية الأخير إلى حد كبير .

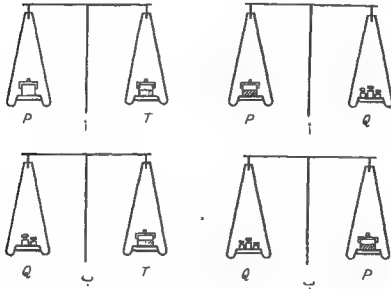
**عدم تساوى ساعدى الميزان :** يجب أن يكون ساعدا الميزان التحليلى متساويين تماماً وإلا اختلفت كتلة السنجات عن كتلة الجسم الموزون حتى ولو كان الميزان فى حالة توازن .

ولمعرفة ما إذا كان ساعدا الميزان متساويين أم لا ، لكان من أبسط الأمور لتحقيق ذلك أن يوضع على الكفتين حملان متساويان تماماً . بيد أنه لا يجوز استعمال السنجات لهذا الغرض نظراً لأن السنجات ذات تصحيح معين إذ أن كتلتها الحقيقية لا تساوى دائماً الكتلة المسجلة عليها . فلتأكد من تساوى ساعدى الميزان يوضع جسم ما على كفته اليسرى وتوضع السنجات على الكفة اليمنى إلى أن يتحقق التوازن . بعد ذلك ينقل الجسم إلى الكفة اليمنى والسنجات إلى الكفة اليسرى . فإذا بقى التوازن على حاله دل ذلك على أن ساعدى الميزان متساويان .



ويجب أن يكون واضحاً لنا أن عدم تساوى ساعدى الميزان لا يمكن إزالته بضبط هذا الأخير بواسطة صواميل التعيير . فإصلاح هذا الأمر لا يتم إلا من قبل العامل الأخصائى فى الموازين التحليلية .

وكما أنه لا يوجد جسمان متساويان تماماً ، كذلك لا يوجد ميزان يتساوى ساعدها تساويًا مطلقاً . ولهذا يرتكب دائماً أثناء عملية الوزن خطأ ما ناجم عن عدم تساوى ساعدى الميزان . ويكون هذا الخطأ عادة طفيفاً جداً إلا أنه لا يسمح به فى الأعمال التى تتطلب دقة عالية . وهناك ثلاث طرائق لعملية الوزن يمكن فيها تفادى الأخطاء الناجمة عن عدم تساوى الساعدين وهى : طريقة الوزن المضاعف وطريقة الإبدال وطريقة متديلييف .



شكل ٣٣ . طريقة الإبدال (الوزن على ساعد واحد) :  
 P - كتلة الجسم المراد وزنه ،  
 T - كتلة للاداة الموازنة للجسم ،  
 Q - كتلة السنجات

شكل ٣٢ . طريقة الوزن المضاعف التى تستبعد الخطأ الناجم عن عدم تساوى ساعدى الميزان :  
 أ - الجسم المراد وزنه (P) على الكفة اليسرى  
 ب - الجسم المراد وزنه على الكفة اليمنى

طريقة الوزن المضاعف : يوزن الجسم فى أول الأمر وهو على الكفة اليسرى للميزان ثم يوزن على الكفة اليمنى . فإذا كان ساعدا الميزان غير متساويين ،

اختلفت نتيجتا الوزن . وتساوى عندئذ كتلة الجسم الحقيقية الوسط الحسابي (أو بتعبير أدق الوسط الهندسي) لهاتين التيجتين (شكل ٣٢) .

طريقة الإبدال : تعتمد هذه الطريقة على المبدأ التالى وهو أن القيمتين اللتين تساوى كل منهما على انفراد قيمة ثالثة ، متساويتان فيما بينهما . ويتم الوزن فى هذه الطريقة بأن يوضع الجسم المراد وزنه على الكفة اليسرى وتوضع على الكفة اليمنى قطع فلزية أو أى شئ آخر حتى يتم التوازن (شكل ٣٣ ، أ) . وبعد ذلك يرفع الجسم (ويترك ما يقابله على الكفة اليمنى على حاله) وتوضع بدلا منه على الكفة نفسها سنجات حتى يتم التوازن (أى توزن القطع المقابلة للجسم) . فيكون مجموع كتل السنجات مساويا كتلة الجسم حتى ولو كان ساعدا الميزان غير متساويين .

وغالبا ما تستخدم هذه الطريقة فى تعيير السنجات ، وفى وزن الأجسام الثقيلة (حتى ١ كجم) وزنا دقيقا على الميزان الكيمىالى التكنيكى .

طريقة مندبيليف : عند الوزن بهذه الطريقة توضع على الكفة اليسرى سنجات تساوى كتلتها الحد الأعظمى للوزن المسموح به على هذا الميزان . وتوضع على الكفة اليمنى قطع فلزية أو أى شئ آخر حتى يتم توازن الميزان . بعد ذلك يوضع الجسم المراد وزنه على الكفة التى توجد عليها السنجات ويرفع قسم من السنجات حتى يعود التوازن من جديد . فتساوى عندئذ كتلة السنجات المرفوعة كتلة الجسم المراد وزنه . وتتلخص مزىة طريقة مندبيليف فى أن عملية الوزن فيها تجرى دائما تحت حمل واحد للميزان ، فى حين أن اختلاف الحمل ينعكس بصورة جلية على حساسية الميزان .

الميزان ذو الكفة الواحدة : يستعمل فى المختبر على نطاق واسع ما يسمى بالميزان ذى الساعد الواحد الذى من الأصح تسميته بالميزان ذى الكفة الواحدة نظراً لأنه يوجد فيه ، كغيره من الموازين السابقة الذكر ، ساعدان يثبت على أحدهما حمل دائم وثابت (الحمل المضاد) . ويوازن هذا الحمل مجموعة السنجات والكفة الوحيدة المتصلة مع نهاية الساعد الآخر بواسطة مشور ووسادة . يوضع الجسم المراد وزنه على الكفة ويرفع قسم من السنجات بواسطة أداة

ميكانيكية إلى أن يتوازن العاتق حيث يمكن تعيين ذلك عن طريق راسم الوزن . عندئذ تساوى كتلة السنجات المرفوعة كتلة الجسم المراد وزنه . وهذا الميزان مريح جدا في العمل كما أن وجود عمود فيه يسرع كثيرا عملية الوزن . إلا أن له نفس العيوب التي تنصف بها جميع الموازين ذات العمود .

### بند ١٧ - السنجات التحليلية

مجموعات السنجات التحليلية (المتأقيل) : المتأقيل (من أية دقة كانت) هي مجموعة من السنجات موضوعة في علبة خاصة ومرتبعة حسب ترتيب معلوم . وتكون هذه المجموعات على نوعين : ففي المجموعة الأولى تتكرر الأرقام ٥ ، ٢ ، ١ ، ٢ ، ١ بينا تتكرر في الثانية الأرقام ٥ ، ٢ ، ١ ، ١ ، ١ . إذن ، فللثاقيل تتألف من السنجات التالية :

المجموعة الأولى		المجموعة الثانية	
سنجات من فئة الجرامات	سنجات من فئة المليجرامات	سنجات من فئة الجرامات	سنجات من فئة المليجرامات
١٠٠	٥٠	١٠٠	٥٠
٥٠	٢٠	٥٠	٢٠
٢٠	١٠	٢٠	١٠
١٠	٥	١٠	٥
٥	٢	٥	٢
٢	١	٢	١
١	١	١	١

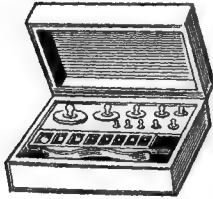
السنجات التحليلية التي تزيد كتلتها عن ١ جم عبارة عن أجسام مصنوعة من النحاس الأصفر ويشبه شكلها الأسطوانة مع انحناء مخروطي طفيف . وسطحها العلوي مستو بينما تكون قاعدتها مقعرة قليلا (شكل ٣٤) . ويوجد في منتصف السطح العلوي تجويف اسطوانى ذو قلوطة لولبية يثبت فيها رأس السنجة ٢ بحيث لا تصل نهايته السفلى إلى قعر التجويف . ويستخدم هذا الفراغ الصغير المتبقى عند تصحيح كتلة السنجة حيث تكبس فيه كمية من الرصاص . ويطلّى سطح السنجات من الخارج الكتروليتيا بطبقة من الكروم أو النيكل أو الذهب تقى

السنجات من الصدأ وتعطيها منظراً جميلاً .

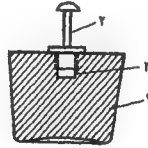
تصنع السنجات الأخف من الجرام (السنجات من فئة المليجرامات) من صفائح الألومنيوم . ولتسهيل التمييز بينها تصنع السنجات التي تحمل الرقم ٥ على شكل مسدس الزوايا وتصنع السنجات التي تحمل الرقم ٢ والرقم ١ على شكل مستطيل ومثلث بالترتيب .

توضع السنجات في أماكن مخصصة لها في العلبة (شكل ٢٥) . وتغطي العلبة من الداخل بالخممل أو بقماش ناعم آخر يلتقط الغبار والأوساخ التي قد تعلق عرضاً على السنجات فتبقى كتلتها ثابتة .

ولا يجوز التقاط السنجات ورفعها من العلبة إلا بالملقط .



شكل ٢٥ . علبة السنجات



شكل ٢٦ . السنجة التحليلية :

١ - جسم السنجة ، ٢ - رأس

السنجة - ٣ - فراغ يملأ بالرصاص أثناء

ضبط كتلة السنجة

الكتل الاسمية والمطلقة والنسبية للسنجات : تسمى الكتلة المسجلة على السنجات بالكتلة الاسمية أو الظاهرية (nominal) . ولا يصادف أبداً أن تكون الكتلة الاسمية مساوية الكتلة الحقيقية للسنجة . فالفرق بينها قد يبلغ عدة أجزاء مئوية من المليجرام وقد يصل إلى عدة أجزاء عشرية من المليجرام . وهذا الفرق لا يؤثر عملياً على النتيجة في الأعمال التحليلية العادية . فإذا كانت الكتلة الاسمية

للسنجة ١٠ جرام وكانت كتلتها الحقيقية ١٠,٠٠٠١ جرام فإن الخطأ النسبي في الكتلة يساوى عندئذ حوالى ٠,٠٠١ ٪. وكلما قلت كتلة السنجة ازداد الخطأ النسبي فيها. فمثلا عندما تساوى الكتلة الاسمية للسنجة ٠,٠١٠٠ جرام وتكون الكتلة الحقيقية أكبر من هذه القيمة بمقدار ٠,٠٠٠١ جرام فإن الخطأ النسبي فيها يبلغ ١ ٪. ولهذا فإن السنجات الأخف من ٠,٠١٠ جرام (١٠ مليجرام) لا تستعمل في المواقيل التحليلية العادية.

إن التطابق التام بين الكتلتين الاسمية والحقيقية للسنجات ليس ضروريا إلا عند إيجاد كتلة الجسم المطلقة المعبر عنها بالجرامات. ففي الأعمال التحليلية يعبر دوما عن النتيجة بالنسب المئوية في الوزن المأخوذة. ولهذا فإن المحلل الكيميائي لا يهتم أبدا بأن تزن السنجة ذات الكتلة الاسمية ١ جرام ١,٠٠٠ جرام تماما. وفي مقابل ذلك، فإنه لابد أن تكون هذه السنجة أخف من سنجة العشرين جراما بعشرين مرة وأخف من سنجة العشرة جرامات بعشر مرات وأقل بمرتين من سنجة ال ٠,٥٠٠ جرام. ويتميز آخر، فإن ما يهم المحلل الكيميائي هو الكتلة النسبية للسنجة وليس الكتلة المطلقة. ولهذا عندما تكون كتلة جميع السنجات متناسبة مع كتلتها الاسمية بمقدار ما أقل أو أكثر فإن استخدام مثل هذه السنجات لن يؤدي أبدا إلى حدوث أخطاء في نتيجة التحليل.

ومن هنا تستنتج القاعدة التالية وهى أن المواقيل الصحيحة هى تلك التى تتناسب كتل سنجاتها المطلقة فيما بينها كتناسب كتلتها الاسمية.

**تصحيح كتلة السنجات :** إذا كان الخطأ المرتكب في تعيين كتلة سنجة ما لا يؤثر تأثيراً واضحاً على نتيجة التحليل فإن مجموع الأخطاء عند جميع السنجات المستخدمة في عملية الوزن وبخاصة السنجات الخفيفة منها قد يؤدي إلى خطأ واضح في نتيجة التحليل. ولهذا يكون لكل علبه سنجات رقعها وشهادتها التى تسجل فيها الأخطاء في كتل جميع السنجات. ويجب أخذ هذه التصحيحات بعين الاعتبار عند إجراء قياسات تحليلية على درجات كبيرة من الدقة.

تختلف عادة التصحيحات عند السنجات ذات الكتلة الاسمية الواحدة، مثال ذلك سنجتان تبلغ كتلة كل منهما عشرين جراما، كما أن كتلتيهما المطلقتين غير

متساويتين . ولهذا نميز إحداهما بإشارة توضع إلى جانب الكتلة المسجلة عليها . فإذا احتاج الوزن في التحليل المعنى إلى استخدام إحدى هاتين السنجتين المتساويتين وجب أن تؤخذ في الحالتين السنجة نفسها ، فلما أن تستخدم السنجة ذات الإشارة أو السنجة الأخرى غير المؤشر عليها .

تتبع مما سبق القاعدة الثانية : تجري كل عملية وزن بواسطة السنجات العائدة لعلبة واحدة فقط . وعند إجراء التحليل يجب أن تتم العمليات الوزنية على نفس الميزان وبنفس علبة السنجات .



شكل ٣٦  
الراكب

الراكب : عندما يتطلب الوزن دقة تصل إلى ألف أو عشرة آلاف جزء من الجرام تستخدم لوحة العائق المدرجة مع سنجة خاصة تبلغ كتلتها ٠,٠١ جرام وتصنع من سلك من الألومنيوم معوج كما هو مبين على الشكل ٣٦ . وتجلس هذه السنجة على لوحة العائق من الأعلى . ولهذا سميت بالراكب .

#### بند ١٨ - تركيب الميزان التحليلي والعناية به

**تركيب الميزان :** الميزان التحليلي جهاز قياس دقيق جدا . وهو يتحسس كثيراً بتغيرات الظروف الخارجية . ولهذا يجب حمايته من المؤثرات الخارجية التي تؤثر تأثيراً سلبياً على حالته . ونخص بالذكر منها بوجه خاص : ( ١ ) الاهتزازات الميكانيكية ، ( ٢ ) التغيرات الحادة في درجة الحرارة ، ( ٣ ) تلوث الهواء بأبخرة المواد التي تسبب تآكل أو صدأ الفلز .

ويجب أن تراعى القواعد التالية أثناء تركيب الميزان التحليلي وذلك بغية حمايته من الأثر الضار الناجم عن مثل هذه الأمور :

١ - تركيب الموازين التحليلية في غرفة خاصة تسمى بغرفة الموازين . وهي مخصصة للقيام بعمليات الوزن فقط .

٢ - توضع الموازين التحليلية في غرفة الموازين على طاولات مثبتة بواسطة دعائم حديدية على جدران الغرفة الأساسية . ففي هذه الحالة فقط يمكن تفادي

- انتقال الاهتزازات الميكانيكية الناجمة عن تحركات الناس أو الأدوات الثقيلة أو فتح وغلق الأبواب وما شابه ذلك إلى الموازين التحليلية . وإذا انتقلت إلى الجدران الأساسية الاهتزازات الناجمة عن مرور السيارات قرب البناية أو عن المكثات والمكبس والمطارق العاملة والمحركات ذات القدرة الكبيرة وما شابه ذلك ، فإنه يوضع تحت قاعدة الميزان مسند مطاطي يخمّد هذه الاهتزازات .
- ٣- يصنع الوجه العلوى للطاولة الذى يوضع عليه الميزان من الخشب القاسى أو الرخام . ويركب كل ميزان تحليل على طاولة خاصة .
- ٤- لا يجوز وضع الموازين التحليلية بالقرب من أجهزة التدفئة أو على الجدران الخارجية لغرفة الموازين وذلك لأن الميزان يفقد حساسيته من جراء التغير الحاد فى درجة الحرارة هناك .
- ٥- يمنع منعاً باتاً إدخال المواد التى تطلق الأبخرة إلى غرفة الموازين . فاذا اضطرونا إلى وزن مادة تتمتع بمثل هذه الخاصية يجب وضعها مسبقاً فى إناء محكم السد ونظيف من الخارج .

#### العناية بالميزان والسنجات :

- ١- لدى الانتهاء من العمل يومياً ترفع كفتا الميزان ، والمكبج مغلق ، وتنظفنا بقطعة من المخمل أو جلد الغزال . ثم تنظف قاعدة الميزان . وبعدئذ تعلق الكفتان فى مكانيهما . وتغطى العلبة بغطاء من قماش سميك .
- ٢- تنظف الكفتان بالكحول مرة واحدة على الأقل فى الأسبوع .
- ٣- تختبر مرة واحدة فى الشهر حساسية الميزان وتساوى ساعديه وكذلك تعيير أداة الكبج . وعند الضرورة يستدعى الأخصائى فى الموازين .
- ٤- يجب على الأخصائى فى الموازين أن يتفقد الميزان مرة واحدة على الأقل فى السنة ويجرى الصيانة اللازمة له وأن يقوم بتعيير حساسية الميزان وتساوى ساعديه ويختبر عمل أداة الكبج . وفى حال انعدام الحساسية يرسل الميزان إلى ورشة التصليح لإجراء تصليح عام عليه .
- ٥- ترفع جميع السنجات من العلبة مرة واحدة على الأقل فى الأسبوع وتوضع على صفيحة من الزجاج ثم تنظف بقطعة من المخمل مبللة بالكحول ، وينظف قماش العلبة بفرشاة صغيرة كما تنظف أماكن السنجات تنظيفاً جيداً . ولا يجوز

• أن ترفع السنجات في آن واحد إلا من علبة واحدة وذلك تفادياً لاختلاطها مع بعضها .

٦- يجب أن تختبر سنوياً جميع الموازين وعلب السنجات في كل غير من قبل غرفة المعايير وأجهزة القياس .

### بند ١٩ - عملية الوزن

عند الشروع في عملية الوزن يجب على المرء ، قبل كل شيء ، أن يجلس بشكل مريح على الكرسي الموجود أمام الميزان وأن يفحص بعناية كبيرة عائق الميزان دون المس بأي شيء فيه . ويراعى اهتمام خاص نحو القوائم التسع (أو القوائم الست في بعض أنواع الموازين الأخرى) في أداة الكيخ . ويجب أن تستند الحلقتان على المجموعتين الجانبيتين من القوائم (اليسرى واليمنى) وأن يستند عائق الميزان على المجموعة الوسطى . فإذا ظهر أن إحدى القوائم حرة وجب إبلاغ الأستاذ أو محضر المحضر بذلك .

ويجب رفع الراكب فيما إذا كان متروكا على عائق الميزان بعد الانتهاء من عملية الوزن السابقة .

وتتلخص عملية الوزن على أى نوع من الموازين ذات الكفتين في وضع الجسم المراد وزنه على إحدى الكفتين (الكفة اليسرى عادة) ثم وضع السنجات على الكفة الأخرى حتى يصبح العائق في حالة توازن . وفي حالة الموازين ذات الحساسية الضعيفة (وكذلك الموازين اللادورية ذات المتمد) تعين حالة التوازن من الوضع العامودي للمؤشر . وعندما يتم الوزن على الموازين التحليلية العادية ، فإن إثبات ما إذا كان الميزان قد أصبح في حالة توازن وما إذا كان بالإمكان تسجيل ككل السنجات الموافقة ، يعتبر أمراً أصعب بكثير منه في الحالة السابقة ، ذلك أن المؤشر (وكذلك العائق مع الكفتين) في هذه الموازين لا يتوقف بل يستمر في التوسان فترة طويلة . وإذا صدق أن توقف مؤشر هذه الموازين في وضع عامودي ، فإن ذلك لا يعنى أن حالة التوازن قد تحققت فعلاً وإنما يعود ذلك إلى احتكاك ناشئ عرضاً (« استعصاء » العائق ) .



**نقطة الصفر :** يبدأ الوزن على الموازين الدورية التحليلية بتعيين ما يسمى بنقطة الصفر .

وتعرف نقطة الصفر بأنها النقطة المحسوبة على لوحة المؤشر ، والتي ينحرف عنها هذا الأخير في الاتجاهين الأيمن والأيسر بعدد متساو من التدريجات وذلك عندما يكون الميزان في حالة غير محملة .

وتقسم اللوحة التي ينوس أمامها المؤشر إلى ٢٠ تدريجة ، حيث تعتبر تدريجة الصفر التدريجة الكبيرة الجانبية الواقعة في جهة الكفة التي توضع عليها السنجات أثناء الوزن . هذا ولا ترقم عادة التدريجات على لوحة المؤشر ، نظراً لأن السنجات قد توضع على إحدى كفتي الميزان على حد سواء ، وبالتالي فإن التدريجة الجانبية اليمنى قد تؤخذ كبداية للتدريج في إحدى الحالات وتتخذ التدريجة الجانبية اليسرى في حالات أخرى لهذا الغرض أيضا .

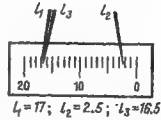
على أية كفة يفضل وضع كل من الجسم المراد وزنه والسنجات ؟ عند وزن جسم ذي كتلة ثابتة يجب وضع السنجات على الكفة اليمنى . وعلى العكس من ذلك ، فإن المادة توضع على الكفة اليمنى عندما يراد وزن كمية معلومة منها (أخذ وزناً معلومة القيمة) حيث يحتاج الأمر هنا إلى أخذ أو إضافة كميات من هذه المادة . ونادراً ما تستخدم هذه الطريقة الأخيرة . ولهذا يتم عادة حساب التدريجات على لوحة المؤشر من اليمين إلى اليسار ، أي تعتبر التدريجة الوسطى بمثابة التدريجة العاشرة وتعتبر التدريجة اليسرى الجانبية بمثابة التدريجة العشرين \* .

ولتعيين نقطة الصفر ، يحرر المكبح وذلك بتدوير المفتاح باليد اليسرى بدهود . عندئذ يبدأ المؤشر بالنوسان بين التدريجتين الخامسة والخامسة عشرة تقريباً . ولا يجوز أن تكون سعة النوسات أكبر أو أصغر من ذلك نظراً لأن النوسات الأكبر تؤثر تأثيراً ضاراً على حالة المواشير كما تؤدي النوسات الأصغر في حال وجود تلف بسيط في المواشير إلى عدم ثبات التأشير . ويكون الميزان أكثر حساسية كلما قلت سعة نوسمة المؤشر التي يمكن التوصل إليها أثناء الوزن .

---

\* يتبع الملل الكيمياء الأصغر ( الشخص الذي تكون يده اليسرى منذ الولادة أقوى من اليمنى ) تقريباً مائلاً لذلك .

تهمل النوسات الأولى (٢-٣ نوسات) ثم تسجل الأوضاع الجانبية لثلاث نوسات متتابة ، حيث يفضل أن يسجل في أول الأمر انحراف المؤشر نحو اليسار (١<sub>١</sub>) ثم انحرافه نحو اليمين (١<sub>٢</sub>) وأخيراً الانحراف نحو اليسار من جديد (١<sub>٣</sub>) . يقفل المكبح بعد إجراء سلسلة من القراءات . وعند القراءة يجب أن يكون وجه الشخص الذى يقوم بعملية الوزن أمام المؤشر تماماً . وتسهل القراءة عندما يكون طرف المؤشر حاداً وتوجد مرآة تحت اللوحة .



شكل ٣٧ . القراءة على لوحة تدريج - ينظر عند تعيين نقطة الصفر ونقطة التوازن

لنفرض أنه تم الحصول بقراءة الأوضاع الجانبية (شكل ٣٧) على الأرقام التالية :

$$l_1 = 17 ; \quad l_2 = 2.5 ; \quad l_3 = 16.5$$

( يجب أن تتم القراءة على اللوحة بدقة تصل إلى ٠,٥ تدريجية ) .  
عندئذ تحسب نقطة الصفر ( $L$ ) من العلاقة :

$$L = \frac{l_1 + 2l_2 + l_3}{4}$$

حيث نحصل في مثالنا هذا على ما يلى :

$$L = \frac{17 + 2 \times 2.5 + 16.5}{4} = 9.62 \approx 9.6$$

يجرى الحساب بدقة تصل إلى أجزاء مئوية ، ثم تسقط الأجزاء المئوية وتقرب الأجزاء العشرية .

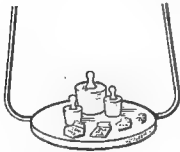
يعاد تعيين نقطة الصفر عدة مرات إلى أن نحصل على نتائج لا يتعدى الفرق بينها ٠,٥ تدريجية . وتحسب القيمة الوسطية للنتائج المتقاربة حيث تكون هذه القيمة هى النقطة التى ينحرف عنها المؤشر في حالة التوازن نحو اليمين واليسار بعدد متساو من التدريجات .

يجب الرجوع إلى الاستاذ أو محضر المخبر عندما تكون نقطة الصفر المحسوبة أقل من ٩ أو أكبر من ١١ . وفي بداية الأمر لا يجوز أن يلمس الطالب صواميل التعبير بهدف ضبط الميزان .

وقد تتغير نقطة الصفر إما بسبب تساقط الغبار على الأجزاء الرئيسية للميزان ، أو من جراء التغيرات الحادة في درجة الحرارة ، لذا فهي تعين يوميا .

**الوزن بواسطة السنجات :** يشرع في عملية الوزن بعد تعيين نقطة الصفر .  
تفتح النافذة اليسرى في صندوق الميزان ويمسك الجسم المراد وزنه ( يجب أن يكون جافاً ونقياً وتساوى درجة حرارته درجة حرارة غرفة الموازين ) باليد اليسرى ويوضع في منتصف الكفة اليسرى وإلا اهتر طيلة فترة الوزن . بعد ذلك تغلق النافذة اليسرى وتفتح النافذة اليمنى .

توضع علبة السنجات قرب النافذة اليمنى وترفع منها سنجة كتلتها أكبر من كتلة الجسم المتوقعة . فمثلاً ، إذا علم أن وزن الجسم يبلغ حوالي ٥ جم يبدأ الوزن بسنجة كتلتها ١٠ جم . توضع السنجة في منتصف الكفة اليمنى ويدار قرص المكبح باليد اليسرى بحيث ينحرف المؤشر انحرافاً لا يزيد عن تدريجتين أو ثلاث تدريجات على اللوحة . ويدل انحراف المؤشر نحو اليسار على زيادة الوزن أى أن وزن السنجة أكبر من اللازم ، في حين يدل الانحراف نحو اليمين على أن وزن السنجة أقل من اللازم . وبعد التأكد من أن سنجة العشرة جرامات أكبر من وزن الجسم ترفع هذه السنجة من عن كفة الميزان (بعد غلق المكبح) وتوضع في مكانها الخاص في علبة السنجات ، ثم توضع بدلاً منها على كفة الميزان سنجة أخرى كتلتها ٥ جرامات . وإذا ظهر أن كتلة هذه السنجة غير كافية ، أضيفت إليها السنجة التي تليها من



حيث الكتلة وهي ٢ جم .. وهكذا تستمر العملية إلى أن يبدأ رجحان كفة السنجات بعد إضافة السنجة التالية إليها . عندئذ ترفع عن كفة الميزان السنجة المضافة أخيراً وتوضع عوضاً عنها السنجة التي تليها والأقل وزناً منها .

توضع السنجات ذات الكتلة الأكبر من ١ جم في منتصف الكفة حيث تقترّب من مركز الكفة أكثر فأكثر كلما ازدادت كتلتها . أما السنجات ذات الكتلة الأقل من ١ جم ، فتوضع على طرف الكفة بالتتابع بحيث تكون أطرافها المنحنية في جهة واحدة (شكل ٣٨) . ويجب أن توضع جميع السنجات من فئة المليجرامات في

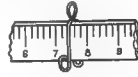
علبة الأوزان بحيث تكون أطرافها المنحنية في جهة واحدة أيضا . فهذا يسرع عملية الوزن ويقلل من فترة خدمة السنجات . ولا يجوز أن ترمى السنجات على كفة الميزان ، بل يجب وضعها على الكفة بحذر .

الوزن بواسطة الراكب : عندما يتضح أن التوازن لم يتحقق بعد (وهذا ما يؤكد انحراف المؤشر في جهة واحدة فقط) بالرغم من استخدام جميع السنجات الموجودة في علبة السنجات ، يعلق صندوق الميزان وتوضع علبة السنجات جانبا حيث تبدأ عملية الوزن بواسطة الراكب .

وسواء وضع الراكب على كفة الميزان أو علق على التدريجة العاشرة من النصف الأيمن للوحة العائق ، فإنه سيعادل  $0,01$  جرام نظراً لأن عزم قوته (يؤخذ طول الساعد كله مساويا الواحد) سيساوى  $0,01 \times 1 = 0,01$  جرام \* .

وإذا علق الراكب على التدريجة (الكبيرة) الأولى التي يبلغ طولها عشر طول الساعد كله فقط كان عزم قوته مساوياً  $0,01 \times 0,1 = 0,001$  جرام أى أنه يوازن عندئذ  $0,001$  جرام فقط . ويتيج من هنا أن التدريجات الكبيرة في لوحة العائق تعادل أجزاء من الألف من الجرام أو الرقم العشرى الثالث بعد الفاصلة . فمثلا عندما يعلق الراكب على التدريجة الخامسة (أى نصف طول الساعد) فإنه يوافق عندئذ الكتلة التالية :  $0,01 \times 0,5 = 0,005$  جرام وهكذا .

إن وضع الراكب المبين على الشكل ٣٩ يوافق  $0,01 \times 0,74 = 0,0074$  جرام وذلك لأن كل تدريجة صغيرة تساوى  $0,02$  من طول الساعد كله .



شكل ٣٩ . القراءة على لوحة تدريج الراكب :  $0,0074$  جم

وفي بعض الموازين تقسم المسافة بين كل تدريجتين مرقنتين ومتجاورتين على لوحة العائق إلى عشر تدريجات صغيرة وليس إلى خمس تدريجات ، حيث تساوى

\* وزن الراكب المخصص للوحة العائق للدرجة ذات الاتجاه الواحد  $0,005$  جرام . ويجب أن يجلس الراكب على تدريجة الصغر في لوحة العائق عندما تكون كفتا الميزان فارغتين .

كل تدريجية منها ٠,٠١ من طول الساعد. إذن ، فوضع الراكب على لوحة العاتق عند بلوغ توازن الميزان يدل على الرقم العشري الثالث والرابع بعد الفاصلة من قيمة كتلة الجسم الموزون .

يتم الوزن بواسطة الراكب كما يلي : في البداية يوضع الراكب بواسطة الذراع المخصص له على التدريجية الخامسة من الساعد الأيمن ويفتح المكبح ثم تعين الجهة التي يكون انحراف المؤشر فيها أكبر من انحرافه في الجهة الثانية . فإذا كان انحراف المؤشر نحو اليمين أكبر ، دل ذلك على أن القوة المطبقة على الكفة اليمنى أقل من القوة المطبقة على الكفة اليسرى أى يجب تعليق الراكب على التدريجية السادسة . وإذا ظهر بعد ذلك أن نوسات المؤشر ما زالت غير متساوية لكنه يخرج عن حدود التدريج في اللوحة في اتجاه واحد فقط ، فإن الراكب ينقل عندئذ من تدريجية صغيرة إلى أخرى وذلك إلى أن يصبح انحراف المؤشر في الاتجاهين متساوياً تقريباً .

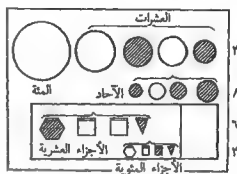
نقطة التوازن : إن تقدير النوسان بالعين لا يسمح بعد بأن يتعين بدقة فيما إذا كان الميزان في حالة توازن أم لا . ولهذا الغرض ينبغي إعادة العملية على أن تسجل الأوضاع الجانبية عندما ينوس المؤشر ثلاث نوسات متتابعة ويجرى الحساب بالطريقة نفسها المتبعة لدى تعيين نقطة الصفر . وتسمى النقطة الناتجة بنقطة التوازن .

وإذا ظهر أن نقطة التوازن ( $L_{eq}$ ) تساوى نقطة الصفر ( $L_0$ ) أو تختلف عنها بمقدار لا يتجاوز ٥,٠ تدريجية اعتبرت عملية الوزن منتهية . وإذا ظهر أن  $L_0 < L_{eq}$  دل ذلك على أن الحمل صغير ووجب عندئذ نقل الراكب تدريجية واحدة نحو اليمين (كى يزداد عزم قوته) ثم تعين  $L_{eq}$  من جديد . وإذا حصل العكس ، أى كانت  $L_0 > L_{eq}$  ، نقل الراكب تدريجية واحدة نحو اليسار . وهكذا تستمر العملية إلى أن يصبح الفرق بين  $L_{eq}$  و  $L_0$  لا يتعدى ٥,٠ تدريجية . وبعد ذلك تسجل كتل السنجات .

تسجيل الكتلة : بعد التأكد (بالمقارنة بين  $L_0$  و  $L_{eq}$ ) من أن التوازن قد تم ، تسجل الكتل حسب الأماكن الفارغة في علبة السنجات (شكل ٤٠) ولا يجوز بأية حال من الأحوال أن تسجل الكتل من القيم المبينة على السنجات نفسها .

وعلى هذا الأساس نسجل في محضر عملية التحليل الرقم ٣ الموافق لفئة العشرات من الجرامات ثم الرقم ٨ الموافق لفئة الآحاد من الجرامات . بعد ذلك نضع الفاصلة لفصل الجرامات عن أجزائها ويسجل الرقم ٦ الموافق للأجزاء العشرية من الجرام (٥٠٠ +

١٠٠) ثم يضاف الرقم ٣ الموافق للأجزاء المئوية . وهكذا نحصل على الرقم ٦٣, ٣٨ . أما الرقمان الثالث والرابع بعد الفاصلة ، فيحسبان من لوحة العائق . فإذا كان وضع الراكب أثناء عملية الوزن كما هو مبين على الشكل ٣٩ كان الرقم النهائي هو ٦٣٧٤, ٣٨ جرام . بعدئذ ترفع السنجات بالتتابع ابتداء من السنجة الكبيرة حتى الراكب



شكل ٤٠ . حساب كتلة السنجات من الأماكن الفارغة في حلبة السنجات : ٣٨,٦٣٧٤ جم (يرافق الرقمان الأخيران «٧٤» وضع الراكب اللين على الشكل ٣٩)

ويراجع التسجيل أثناء ذلك للتأكد من صحته . وأخيراً يسحب الجسم الموزون من صندوق الميزان ويفلق هذا الأخير حيث تنتهى بذلك عملية الوزن .

وعندما تكون كتلة السنجات الموضوعة على كفة الميزان أكبر بقليل من كتلة الجسم الموزون فلا يجوز رفع السنجة الأقل كتلة بينهما وإبدالها بعدد كبير من السنجات الأصغر . وستكون نتيجة الوزن أكثر دقة فيما إذا تركت جميع السنجات على كفة الميزان وعلق الراكب على الساعد الأيسر للعائق ثم تطرح القيمة المبينة على لوحة العائق من كتلة السنجات . فنلا تبلغ كتلة السنجات على الكفة اليمنى من الميزان ٢٥ جراماً ، ويشير وضع الراكب على الساعد الأيسر للوحة العائق إلى قيمة ٦٢ (يبدأ ترقيم التدرجات من اليمين إلى اليسار) . ففي هذه الحالة ، يجب تدوين كتلة السنجات ٢٥,٠٠٠٠ ويسجل تحتها الرقم ٠,٠٠٦٢ . وبإجراء عملية الطرح نحسب نتيجة الوزن وهى هنا ٢٤,٩٩٣٨ ولو تصرفنا بطريقة أخرى ، لاضطررنا إلى وضع ٨ سنجات صغيرة بدلا من السنجة ذات الكتلة ٥ جم مع

تحرير وإفقال المكبح بعد وضع كل سنجة من هذه السنجات . وهذا يتطلب وقتاً طويلاً ويزيد من الخطأ المرتكب في عملية الوزن ويتلف مواشير الميزان عبثاً .

تعيين حساسية الميزان : إن معرفة قيمة التدريجة الواحدة على لوحة المؤشر والمعبر عنها بالمليجرامات يسرع عملية الوزن . ولهذا فإنه من المفيد جداً تعيين هذه القيمة قبل البدء بالعمل .

ولهذا تسجل نقطة التوازن الأولى ( $E_{eq}$ ) بعد بلوغ توازن الميزان في أول عملية وزن . بعد ذلك ينقل الراكب على لوحة العائق عدة تدريجات نحو اليمين بحيث تتزاح نقطة التوازن على لوحة المؤشر بمقدار ٣-٤ تدريجات وتسجل نقطة التوازن الثانية ( $E'_{eq}$ ) ثم يجرى الحساب اللازم .

مثال : وجد لدى وضع الراكب على التدريجة الكبيرة السابعة على لوحة العائق أن  $E_{eq} = 9.6$  . وبعد نقل الراكب الى التدريجة الثامنة أصبحت  $E'_{eq} = 12.4$  .

لقد أدى تغير الحمل بمقدار ١ ملجم ( $0.0080 - 0.0070 = 0.001$  جم) إلى انزياح نقطة التوازن انزياحاً قدره  $12.4 - 9.6 = 2.8$  تدريجة . ومن هنا نحسب قيمة التدريج :

٢,٨ تدريجة - ١ ملجم

١ تدريجة - x ملجم  $x = 2.8/1 = 0.35$  ملجم/تدرجة

القواعد المهمة أثناء الوزن : نتيج مما ذكر أعلاه القواعد التالية التي يجب أن يتقيد بها كل محلل كيميائي لدى قيامه بعملية الوزن واستعماله للميزان التحليلي وعلبة السنجات :

١ - لدى الشروع في عملية الوزن يجب أن يكون دفتر الخبر جاهزاً لتسجيل النتائج عليه .

٢ - تعين مسبقاً كتلة الجسم المراد وزنه وذلك على ميزان كيميائي تكتيكي وبدقة تصل إلى ٠,١ جم .

- ٣- يجب أن يكون الجسم المراد وزنه جافاً ونظيفاً وأن تتساوى درجة حرارته مع درجة حرارة غرفة الموازين . ولهذا الغرض يحتفظ به في مجفف بقرب الميزان فترة تبلغ ١٥ - ٢٠ دقيقة .
- ٤- يمنع الركض وطرطقة الأبواب ونقل الأثاث في غرفة الموازين .
- ٥- قبل البدء بعملية الوزن يجب الجلوس بشكل مريح على كرسي يقع أمام عمود الميزان مباشرة . ولا يجوز نقل الكرسي من مكان إلى آخر أثناء عملية الوزن . ويمنع منعاً باتاً إجراء الوزن وقوفاً .
- ٦- يجب فحص الميزان (وبخاصة العائق) وعلبة السنجات فحصاً جيداً قبل الشروع في عملية الوزن وإبلاغ الاستاذ أو محضر المحضر فوراً عن كل خلل يظهر أثناء ذلك .
- ٧- يجب فتح المكبح بتدوير المفتاح ببطء وهدوء على أن يراقب في الوقت نفسه عائق الميزان وقوائم أداة الكبح .
- ٨- لا يجوز قفل المكبح إلا عندما يكون العائق في وضع أفقي . ويجب في الوقت نفسه أن تراقب قوائم العائق الكابحة . ولا بد أن يلمس العائق عندئذ القائمتين اليمنى واليسرى في وقت واحد .
- ٩- لا يجوز وضع الجسم المراد وزنه أو السنجات على كفتي الميزان وكذلك تحريك الراكب على لوحة العائق إلا عندما يكون المكبح مقفلاً .
- ١٠- لا يجوز رفع الواجهة الأمامية لصندوق الميزان أثناء عملية الوزن .
- ١١- تسجل نتيجة الوزن انطلاقاً من الأماكن الفارغة في علبة السنجات فقط . وترفع السنجات عن كفة الميزان بالترتيب ابتداء من السنجة الكبيرة حيث يجري التحقق عندئذ من الكتلة التي تم تسجيلها أولاً .
- ١٢- تحفظ السنجات المتساوية الكتلة (كالسنجات ٢٠ جم و ٢٠ جم و ١ جم و ١ جم و ١ جم) في علبة السنجات وترفع منها دائماً حسب ترتيب معين : ترفع أولاً السنجات غير المؤشر عليها ، يلي ذلك السنجات ذات الإشارة الواحدة ، وأخيراً ترفع السنجات ذات الاشارتين .
- ١٣- لا يجوز أن توجد السنجات إلا في علبتها أو على كفة الميزان .



- ١٤- يجب أن تتم جميع عمليات الوزن العائدة لقياس واحد على نفس الميزان وبنفس المجموعة من السنجات .
- ١٥- لا يجوز أبداً استعمال علبة السنجات التحليلية في عمليات الوزن على الموازين الكيميائية التكنيكية .
- ١٦- يمنع في غرفة الموازين القيام بأية أعمال أخرى باستثناء عملية الوزن .

## ب- الأعمال المخبرية

### بند ٢٠- التحضير لعملية التحليل

ينبغي اتباع القواعد التالية لدى القيام بأى عمل تحليلي :

- ١- الإلمام إماماً جيداً بالمعادلات الكيميائية وظروف التفاعلات التي تجري أثناء القياس المعنى .
  - ٢- تأكد من معلوماتك حول خواص المواد الكيميائية المشتركة في هذه التفاعلات .
  - ٣- ضع خطة لتنفيذ العمل مع مراعاة الاستفادة كلياً من الوقت المخصص لذلك بحيث أن لا تضطر ، لعدم توفر الوقت ، إلى إيقاف العمليات الطويلة دون الانتهاء منها .
- ومن الممكن تنفيذ كل ذلك على نحو جيد بعد أن تحضر مسبقاً جميع المراحل في دفتر المخبر .
- ويفضل أن تبدأ القياسات التحليلية التعليمية بإجراء التحاليل على المركبات النقية كيميائياً ، أى المركبات التي يوافق تركيبها صيغة كيميائية معينة . فبعد مقارنة النتيجة الحاصلة مع المحتوى النظري للعنصر المراد تعيينه ، يحسب الطالب خطأ التجربة ويتعود بذلك على دقة العمل التحليلي . ويسمى مثل هذا التحليل بتحليل المركبات الكيميائية المعلومه ، أما تحليل المواد الطبيعية والتكنيكية ذات التركيب الكيميائي المجهول ، فيسمى بتحليل المركبات المجهولة .
- وغالباً ما ينحصر عمل المحلل الكيميائي في تحليل المركبات المجهولة .

## بند ٢١ - تعيين ماء التبلور في $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

إن أبسط عمل يقوم به المحلل المبتدئ هو تعيين ماء التبلور في البلورات المائية ، التي تفقد هذا الماء بسهولة أثناء التسخين .

وكنموذج لهذه المادة يمكن أخذ بلورات مائية حديثة التبلور من كلوريد الباريوم ذى الصيغة  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  . فعند التسخين حتى الدرجة  $110 - 120^\circ \text{C}$  تفقد هذه المادة كليا ماء التبلور الذى يمكن تعيينه بسهولة من الفرق بين كتلتى الوزن قبل وبعد التجفيف .

**الحسابات التمهيدية :** نحسب وزنة  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  الواجب أخذها لإجراء هذا القياس التحليل . وهذا التحليل يتنمى إلى النوع الثانى من القياسات الوزنية (انظر البندين ١ و ٤) . إذن ، فكتلة الماء المنفصل من الوزنة يجب أن تساوى ١,١ جم تقريبا .

نكتب التناسب التالى آخزين بعين الاعتبار أن مولا واحدا من  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  يعطى مولين من  $\text{H}_2\text{O}$  :

$\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$2\text{H}_2\text{O}$	
244 g	36 g	
x g	0.1 g	$x = \frac{244 \times 0.1}{36} \approx 0.7 \text{ g}$

إن الوزنة المحسوبة من  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  تقريبية طبعاً ، وقد تتغير تبعاً للظروف . فمثلاً ، إذا كان الوعاء الذى ستسخن فيه الوزنة واسعاً ، وتتوزع وزنة الملح فى قعره مكونة طبقة رقيقة ، وجب رفع كتلة الوزنة إلى ١ جم وأكثر . هذا وتسجل جميع هذه المعلومات فى دفتر المختبر سلفاً (انظر الصفحتين ٤٣ و ٤٤) .

**الطريقة :** يتضمن التحليل العمليات التالية : (١) تؤخذ وزنة من  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  فى وعاء موزون سلفاً ، (٢) تجفف الوزنة ، (٣) توزن الوزنة بعد فصل الماء منها .

إن أفضل وعاء لإجراء هذا التحليل هو قارورة وزن لا يقل قطرها عن ٣٠-٤٠ ملم . ويجرى جميع العمليات في وعاء واحد .

تفسل قارورة الوزن جيداً بالماء العادى أولاً ثم بالماء المقطر وتمسح من الخارج بالمشقة ومن الداخل بورقة ترشيح ، ثم توضع في خزانة تجفيف تصل درجة حرارتها إلى ١٢٠ - ١٢٥ °م وتترك هناك مدة ٢٠-٣٠ دقيقة .

إن تجفيف قارورة الوزن في خزانة التجفيف أمر لا بد منه ، ذلك أن سطح الزجاج الأملس ، الذى يبدو وكأنه جاف تماماً ، قد يحتفظ بكمية لا بأس بها من الرطوبة : إذ يحتفظ كل ١ دسم<sup>٢</sup> من سطح الزجاج العادى بكمية من الرطوبة تتراوح من ١ ملج إلى ١٠ ملجم . ويحتفظ الزجاج الكيميائى بكمية من الرطوبة أقل من الكمية المذكورة إلا أن الجزء الأكبر من الرطوبة يتبقى على الزجاج في الأماكن المستفردة بوجه خاص .

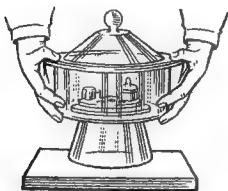
ولتمييز قارورتك عن قوارير غيرك من الطلاب يجب أن تسجل رقمها الخاص . وإذا لم يوجد لها رقم خاص ، وجب عليك أن تكتب اسمك عليها أو أية إشارة أخرى تميزها عن غيرها . ويجب أن تتعود على وضع جميع أوعيتك الزجاجية في خزانة التجفيف في المكان المخصص لك طيلة العام الدراسى وألا تحرك أبداً أوعية الغير . ويجب أن تتذكر أن اختلاط الأوعية الزجاجية العائدة لعدد من الطلاب يؤدي حتماً إلى فشل التحليل وإضاعة وقت كبير .

عند تبريد الأدوات المجففة والمسحوبة من خزانة التجفيف الساخنة فإنها تمتص من جديد الرطوبة من الهواء مما يؤدي إلى ازدياد كتلتها نوعاً ما . فلتبريد هذه الأدوات بعد إخراجها من خزانة التجفيف توضع في مجفف يحتوي القسم السفلى منه على مادة تمتص الماء وهي ، عادة ، إما كلوريد الكالسيوم اللامائى الممض أو قطع من الخفاف متشربة بمحضر الكيريتيك المركز (إن الضغط الجزئى لأبخرة الماء فوق هذه المواد صغير جداً) .

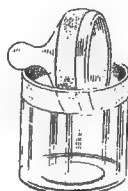
يجب أن تترك قارورة الوزن مفتوحة وهي في خزانة التجفيف وأن يوضع غطاؤها كما هو مبين في الشكل ٤١ ، في حين يجب أن تكون مغلقة عند سحبها من خزانة التجفيف ووضعها في المجفف .

توضع الأدوات الساخنة فور سحبها من خزانة التجفيف (أو الفرن الكهربائي) في مجفف مفتوح ومعد سلفاً لهذا الغرض . ولا يجوز بآية حال من الأحوال التجول في المخبر حاملين القوارير أو البواتق الساخنة .

ينقل المجفف بمسك قسمه الأسطوانى براحتي وأصابع اليدين على أن يثبت غطاؤه بالإبهامين (الشكل ٤٢) نظراً لأن هذا الغطاء قد يتزلزل بسهولة عند تحريك المجفف .



شكل ٤٢ . كيفية نقل المجفف



شكل ٤١ . كيفية وضع غطاء القارورة الوزن أثناء التجفيف

وعندما تريد فتح المجفف يجب إزاحة غطاءه نحو نفسك دون أن تحاول رفعه نحو الأعلى .

ينقل المجفف المحتوى على القارورة إلى غرفة الموازين ويترك هناك فترة تبلغ ٢٠ - ٣٠ دقيقة وذلك كي تتساوى درجة حرارته مع درجة حرارة الميزان . بعدئذ توزن القارورة بسرعة على ميزان كيميائى تكتيكى وبدقة تبلغ ٠,٥ جم ثم توزن بعد معرفة كتلتها التقريبية على ميزان تحليلى على أن تتبع أثناء ذلك جميع قواعد الوزن (انظر بند ١٩) . وتسجل نتيجة الوزن فوراً فى الفصل الثالث (محضر عملية التحليل) من دفتر المخبر المعد سلفاً .

عندما يكون وزن القارورة الفارغة معلوماً بدقة توزن وهى محتوية على كلوريد الباريوم على ميزان كيميائى تكتيكى ويحسب وزن كلوريد الباريوم . وبعد وزن

القارورة بما فيها على ميزان تحليل توضع وهي مفتوحة في خزانة التجفيف لمدة ساعتين أو ثلاث ساعات عند الدرجة ١٢٠ - ١٢٥ °م. بعدئذ تسحب القارورة من الخزانة وتغطى ثم توزن على ميزان تحليل بعد تبريدها في الجفف. تسجل الكتلة الناتجة بعد التجفيف الأول وتوضع القارورة وهي مفتوحة في خزانة التجفيف من جديد ولمدة ساعة حيث تبرد بعد ذلك وتوزن مرة ثانية. فإذا كانت الخسارة في الكتلة (بالمقارنة مع الكتلة المحسوبة بعد التجفيف الأول) أقل من رقمين من الأرقام العشرية الرابعة بعد الفاصلة، تسجل الكتلة الناتجة وتبدأ عملية الحساب. أما إذا كانت الخسارة في الكتلة أكبر من ذلك، فيعاد وضع القارورة في خزانة التجفيف ثم توزن للمرة الثالثة. وسنطلق على هذه العملية في المستقبل العبارة التالية: التجفيف حتى ثبات الكتلة.

وأخيراً يجرى الحساب بالدقة المطلوبة وبالاستعانة بمجداول اللوغاريتمات على أن تسجل جميع العمليات الحسابية على الهامش كما هو مبين على الصفحات ٩٤-٩٦.

## بند ٢٢ - تقدير الباريوم في كلوريد الباريوم

تنتمى طريقة تقدير الباريوم إلى النوع الثالث من القياسات الوزنية وهي تعتمد على التفاعل الكيميائي التالي اللاعكوس عملياً في ظروف التجربة :



ولإجراء التقدير نذاب في الماء وزنة الملح المراد تحليله وتوسب الأيونات  $\text{Ba}^{2+}$  بمحصر الكبريتيك على شكل كبريتات الباريوم. يرشح الراسب الناتج ويغسل ويجفف ثم يمحص حتى ثبات كتلته ويوزن بعدئذ. وانطلاقاً من كمية  $\text{BaSO}_4$  الناتج تحسب كمية الباريوم الموجودة في عينات كلوريد الباريوم ويعبر عنها بالنسب المئوية.

الحسابات التمهيدية : حساب الوزنة : لدينا من أجل حساب قيمة الوزنة اللازمة لعملية التحليل المعطيات الأولية التالية : الوزن الجزيئي

ل  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  - 244.28 والوزن الجزيئي ل  $\text{BaSO}_4$  - 233.40 وتبلغ كتلة الراسب حوالى 0.4 g نظراً لأن الراسب من  $\text{BaSO}_4$  بلورى وثقيل .

نكتب التناسب التالى ، آخذين بعين الاعتبار أن كل مول من  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  يعطى مولاً واحداً من  $\text{BaSO}_4$  :

$\text{BaSO}_4$	$\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	
233.40 g	244.28 g	$x = \frac{0.4 \times 244}{233} \approx 0.4 \text{ g}$
0.4 g	x g	

إذن يجب أن يؤخذ لعملية التحليل حوالى ٠,٤ جم من كلوريد الباريوم .  
يتم الترسيب من المحاليل المخففة ، لذا ينبغي أن يكون حجم الماء اللازم لإذابة الوزنة حوالى ١٠٠ ملل .

حساب كمية المرسب : عندما يراد أن يستعمل للترسيب محلول من  $\text{H}_2\text{SO}_4$  تركيزه ٢ ع يكتب التناسب التالى آخذين بعين الاعتبار أن مكافئاً جرامياً gram - equivalent واحداً من  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  يتفاعل مع مكافئ جرامى واحد من  $\text{H}_2\text{SO}_4$  موجود فى ٥٠٠ ملل من محلول  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ذى التركيز ٢ ع :

$\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$2n \text{ H}_2\text{SO}_4$	
122 g	500 ml	$x = \frac{0.4 \times 500}{122} \approx 1.6 \text{ ml}$
0.4 g	x ml	

بتطهير حمض الكبريتيك عند تجميع الراسب  $\text{BaSO}_4$  ، لذا تؤخذ كمية فائضة منه (تبلغ عادة حوالى ٣ ملل) . ولتذكر أن وجود كمية فائضة من المرسب أمر ضرورى لإزاحة توازن تفاعل الترسيب نحو اليمين ولخفض ذوبانية  $\text{BaSO}_4$  . وبالرغم من أن الراسب  $\text{BaSO}_4$  يعتبر غير ذواب عملياً إلا أن ذوبانيته الضئيلة قد تؤثر على نتيجة التحليل .

وتبلغ ذوبانية  $\text{BaSO}_4$  ٠,٠٠٠٢٣ جم فى ١٠٠ ملل من الماء النقى ، أما مجموع الراسب من  $\text{BaSO}_4$  الناتج أثناء العملية ، فيزن حوالى ٠,٤ جم ، وبهذا فإن النسبة بين ٠,٠٠٠٢٣ جم و ٠,٤ جم تساوى ٠,٠٥ % . ولهذا السبب يفضل اتخاذ

تدابير تهدف إلى خفض ذوبانية  $\text{BaSO}_4$  حيث يتم ذلك بإضافة الأيونات  $\text{SO}_4^{2-}$  وهي على شكل فائض من  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . فهذا الفائض من المرسب يجعل الحسارة في الراسب ضئيلة جداً.

**الأواني الزجاجية :** إن انتقاء الأواني الزجاجية بصورة موفقة يلعب دوراً أساسياً عند إجراء التحليل . وهو يعتمد على طبيعة العملية المراد إجرائها وعلى حجم المحاليل المستخدمة .

ففي التحليل المذكور أعلاه تكون العمليات الأساسية هي إذابة العينة وترسيب الراسب وغسله .

ويجب أن يتم الترسيب ، كما هو مذكور في بند ٨ ، من محاليل مخففة جداً (لماذا ؟) . ولهذا فإن تركيز المحلول الناتج بعد إذابة وزنة كلوريد الباريوم يجب ألا يتعدى ٠,٥ - ١ ٪ .

وواضح من الحساب أن وزنة كلوريد الباريوم يجب ألا تتجاوز ٠,٥ جم . إذن ، فلنحصل منها على محلول تركيزه ٠,٥ ٪ . يجب أخذ حوالي ١٠٠ ملل من الماء . ولما كان من الضروري أن تضاف إلى هذا المحلول أثناء الترسيب محاليل أخرى لذا يجب أن يكون حجم الإناء أكبر من الحجم الكلي للسائل بمرتين على الأقل ، أى أن حجم الإناء يجب أن يكون حوالي ٢٠٠ ملل .

والإناء الأكثر ملاءمة لإجراء عمليتي الإذابة والترسيب هو الكأس الزجاجي الطويل الشكل . ولا يجوز إجراء الترسيب في الدوارق الزجاجية نظراً لأنه من غير الممكن استخراج الراسب بأكمله منها . هذا ويتعين حجم كل من زجاجة الساعة وساق التحريك الزجاجية انطلاقاً من حجم الكأس الزجاجي الذي تم انتقاؤه .

إذن ، يحتاج تنفيذ التحليل المعنى إلى الأواني التالية :

- ١- كأس زجاجي سعته ٢٠٠ ملل ؛
- ٢- زجاجتا ساعة قطر الأولى ٧٠ ملم والثانية ٩٠ ملم ، وتستعمل الأولى لأخذ الوزنة والثانية لتغطية الكأس ؛
- ٣- ساق تحريك زجاجية يزيد طولها عن طول الكأس بمرة ونصف ؛

- ٤- قع قطره ٥٠ - ٧٠ ملم وتكون نهاية أنبويه مائلة ؛  
٥- بوتقة رقم ٣ من البورسلين .

تحفظ الأواني في خزانة طاولة العمل . ويجب أن تغطى رفوف الخزانة بورقة بيضاء نظيفة توضع فوقها قطعة من زجاج النوافذ . وتحفظ الكؤوس النظيفة الفارغة بوضعها رأساً على عقب . أما الكؤوس المحتوية على المحاليل ، فتغطى بزجاجات ساعة بينما تغطى أعتاق الدوارق بورقة نظيفة .

تنظيف الأواني : يجب أن تكون جميع الأواني التي يتعامل بها المحلل الكيميائي نظيفة جداً . وعندما يبدو الإناء الجاف (الكأس أو الدورق) شفافاً لدى فحصه على الضوء فهذا لا يعنى بعد أنه نظيف . وللتأكد من ذلك يوجه من زجاجة الغسل تيار رفيع من الماء المقطر إلى جدار الكأس الداخلى مع تدوير الكأس في الوقت ذاته . ولا يعتبر الإناء نظيفاً إلا عندما يبلل الماء جدرانه بالتساوى تماماً دون أن يتجمع على شكل قطرات وجداول .

يفصل الإناء الوسخ أو المغبر بالماء العادى أولاً مع الاستعانة بالفرشاة لتزيع الأوساخ بالحك . ويجب أن يجرى هذا العمل بمحدر نظراً لأنه من الأمور المألوفة هنا أن يقوم الكيميائي المبتدئ بتنفيذ ذلك فيكسر الإناء ويحرج يديه . وبوجه عام ، فإنه يتوجب على الكيميائي عدم استخدام القوة عند التعامل بالأدوات الزجاجية المخبرية وأن يظهر أكبر ما يمكن من الحداقة والإتقان في العمل . ولا يجوز بأية حال من الأحوال تنظيف جدران الإناء بيد الفرشاة المعدنية . فهذا يؤدي إلى حدوث تخرشات وخدوش يتكسر الإناء من جرائها أثناء التسخين .

وبعد الغسل بالماء يبدأ الغسل بأحد السوائل المنظفة .

يعتبر محلول البوتاسا الكاوية في الكحول أفضل سائل منظف لهذه الغاية . وهو يحضر بإذابة ٤٠ - ٥٠ جم من البوتاسا الصلبة في ٥٠٠ ملل من الماء في كأس من البورسلين حيث يسخن المحلول كثيراً أثناء ذلك . وبعد أن يبرد يضاف إليه الكحول التجارى حتى يصبح الحجم الكلى ١ لتر . ولا داعى هنا أبدا لاستعمال كحول نقي مكرر التقطير .



وثمة سائل منظف آخر يدعى المخلوط الكرومي ، وهو يحضر بمخلط حمض الكبريتيك المركز مع محلول مائي مشبع من  $K_2Cr_2O_7$  أو  $Na_2Cr_2O_7$  بنسبة ١ : ١ . ولا بد من التذكر لدى تحضير المخلوط الكرومي أنه ، لتفادي الرذاذ ، ينبغي إضافة حمض الكبريتيك إلى المحلول المائي المشبع من ثاني الكرومات وليس العكس .

ويمكن استعمال محلول مشبع من الصودا المكلسة ( calcined soda ) وتدعى أيضا كربونات الصوديوم التجارية ( soda ash ) كسائل منظف أيضا .

إن جميع السوائل المنظفة كاوية جدا . فسقوطها في العين قد يؤدي إلى فقد البصر ( العمى ) . وهي تحرق الجلد وترك بقعا على الملابس أو تحرقها أيضا . ولهذا يمنع منعاً باتاً حمل الإناء أو الفرشاة التي يقطر منها السائل المنظف والتجول بها في المخبر . كما يجب اتخاذ احتياطات خاصة أثناء التعامل بهذه السوائل .

تحفظ السوائل المنظفة في زجاجات سميك الجدران . وعندما يراد استعمالها للغسل تصب كمية منها في الإناء المراد غسله ويحرك هذا الإناء بحيث يبلل المحلول جميع جدرانه ومن ثم يعاد المحلول إلى زجاجته . وبعد ذلك ينقل الإناء إلى حوض الغسيل أو المنسلة حيث تسمح جدرانه المبللة ببقايا السائل المنظف مسحاً جيداً بالفرشاة ويتابع الغسل بالماء والفرشاة أولاً ثم بالماء فقط . وأخيراً تغسل جدران الإناء الداخلية مرتين أو ثلاث مرات بالماء المقطر من زجاجة الغسل . وإذا ظهر بعد ذلك أن الماء يتجمع على الجدران الداخلية بشكل قطرات ، أعيدت العملية كلها من جديد .

ينشف الإناء المغسول من الخارج بقماش تيلي نظيف أو بمنشفة حتى الجفاف وبدون لمس جدرانه الداخلية التي تشف في حالات نادرة فقط .

**طريقة العمل :** أخذ الوزن : توزن زجاجة ساعة جافة ونظيفة على ميزان كيميائي تكتيكي بدقة لا تتجاوز ٠,٥ جم . وبعد أن تسجل كتلة الزجاجة في دفتر المخبر ترفع السنجات وتوازن الزجاجة بقطع فلزية . تضاف إلى هذه القطع سنجات ( ٠,٤ جم ) تعادل كتلة الوزن ثم يفتح المكيع ويصب الملح من أنبوب الاختبار في وسط الزجاجة إلى أن يصبح الميزان متوازناً تقريباً ، بغض النظر عن الزيادة

الطفيفة في وزن الزجاجاة مع الوزن . وأخيراً تنقل الزجاجاة مع الوزن إلى الميزان التحليلي حيث توزن بدقة بعد اتخاذ جميع الاحتياطات والتدابير المذكورة آنفاً .

بعد تدوين الكتلة الدقيقة في الدفتر ترفع الزجاجاة بحذر من كفة الميزان ثم تصب الوزن في الكأس النظيف المعد لها والموضوع على صحيفة من الزجاج تبلغ أبعادها  $25 \times 25$  سم تقريباً . هذا وتوضع تحت الصحيفة ورقة يختلف لونها عن لون المادة الموزونة .

لا يجب صب الوزن بكاملها . إذ تكفي تلك الكمية من الملح التي تتساقط في الكأس بعد الطرق على زجاجة الساعة طرقات خفيفة بواسطة ساق زجاجة (انظر الشكل ٣) . ولا يجوز أن يضيع أى جزء من الوزن مهما كان طفيفاً أثناء نقلها إلى الكأس . فإذا اكتشفت حبيبات الملح خارج الكأس أو زجاجة الساعة وجب وقف العملية وتنظيف الزجاجاة والكأس ثم تجفيفها وإعادة العملية من جديد .

وعند أخذ الوزن بهذه الطريقة لا يجوز صبها من زجاجة الساعة بواسطة ساق زجاجة . وإذا كان من الضروري القيام بذلك وجب وضع الساق في الكأس وتركها حتى انتهاء الترسيب .

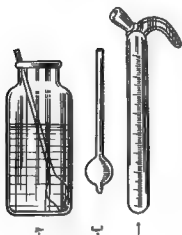
بعد صب الوزن يغطى الكأس بزجاجة ساعة أخرى وتوضع زجاجة الساعة الأولى على كفة الميزان التحليلي . يرفع الراكب من لوحة التدريج وترفع من كفة الميزان الحاوية للسجلات سنجة صغيرة تلو الأخرى إلى أن ترجع كفة الزجاجاة . وتتابع عملية الوزن بعدئذ . تسجل كتلة الزجاجاة في الدفتر تحت كتلتها مع الوزن وتحسب الكتلة الدقيقة للوزنة المأخوذة من الفرق بين هاتين الكتلتين .

ويجب أن تجري عمليتا الوزن الواحدة تلو الأخرى مباشرة .

الإذابة : يصب بحذر في الكأس المحتوى على الوزن من أسطوانة مدرجة ١٠٠ ملل من الماء المقطر . ويستعان لهذا الغرض بساق زجاجية ينساب عليها الماء عند سقوطه في الكأس . تسخن بلطف محتويات الكأس (مع الساق الزجاجية المغموسة فيها) حتى تذوب الوزن كلها .

الترسيب : يسخن محلول  $BaCl_2 \cdot 2H_2O$  حتى الاقتراب من الغليان . وتفضل لهذا الغرض الحمامات المائية ذات التسخين الكهربائي .

يضاف المرسب ببطء نقطة فنقطة مع تحريك المحلول باستمرار . هذا ويفضل استخدام الأواني المبينة على الشكل ٤٣ وذلك من أجل إضافة المرسب .



شكل ٤٣ . الأواني المستخدمة لتنقيط المرسب :

أ - قطارة على شكل أنبوب اختبار ، ب - ماصة ذات انتفاخ كروي ، ج - ماصة ذات انتفاخ كروي في زجاجة السائل المراد تنقيطه

تضاف إلى المحلول مع الدفعات الأولى من المرسب ٣ ملل من محلول  $HCl$  ذي التركيز ٢ ع . ويهدف ذلك إلى تفادي تشكل المحاليل الغروانية وتحسين ترسيب  $BaSO_4$  .

يتم الترسيب عمليا على النحو التالي :

١ - يوضع محلول كلوريد الباريوم المسخن حتى الاقتراب من الغليان في حمام مائي ساخن .

٢ - يسخن في دورق ذي عنق عريض أو قطارة (شكل ٤٣ ، أ) ، ٥ - ١٠ ملل من محلول  $H_2SO_4$  ذي التركيز ٢ ع .

٣ - ينقط ببطء من الماصة أو القطارة (بشرط ألا تتعدى سرعة التنقيط نقطة واحدة في الثانية) ٣ ملل من محلول  $H_2SO_4$  ذي التركيز ٢ ع ، مع تحريك المحلول باستمرار بساق زجاجية تترك في الكأس .

تهضيم الراسب : يحتوي الراسب المتكون في أول الأمر على عدد كبير من الجسيمات الدقيقة جدا من  $BaSO_4$  . لذا يبقى السائل الكائن فوق الراسب عكراً لفترة طويلة .

ولتهضيم الراسب ، تجري العمليات التالية :

١ - مع مراعاة عدم ضياع أى جسم من الراسب ، تسحب الساق الزجاجية التي حرك بها المحلول وتغسل فوق الكأس بتيار من الماء من زجاجة الغسل بحيث

ينساب الماء على الساق ويتساقط في الكأس . وبعد التأكد من عدم بقاء أى جسم من الراسب على الساق الزجاجية تنحى هذه الأخيرة جانباً وتوضع في خزانة الأدوات الزجاجية .

٢ - تغطى الكأس بزجاجة ساعة ( بحيث يتجه وجهها المقعر نحو الأسفل ) وتوضع في حمام مائى حتى انتهاء الجلسة العملية .

٣ - عند انتهاء الجلسة العملية تنقل الكأس المغطاة إلى الخزانة وتحفظ هناك حتى الجلسة القادمة نظراً لأن المعالجة اللاحقة يمكن إجرائها بعد فترة لا تقل عن أربع ساعات ( ويفضل أن تجرى في اليوم التالى ) . ويجب أخذ هذا الأمر بعين الاعتبار عند وضع خطة العمل . ولتفادى إضاعة الوقت يجرى الترسيب قبل حوالى ساعة من انتهاء الجلسة على أن تستغل بداية الجلسة لأعمال أخرى . وقبل ابتداء الجلسة القادمة يكون الراسب قد تهضم حيث يشرع عندئذ في عملية الترشيح .

غالباً ما تصادف في العمل التحليلى عمليات تلقائية مثل المذكورة أعلاه ( أى عمليات لا تحتاج إلى تدخل المحلل مباشرة ) . ولهذا فإن المحلل يقوم عادة بعمليتين ، وأحياناً بثلاث عمليات ، في آن واحد ، وذلك لاستغلال الوقت في الحغير استغلالاً تاماً .

التأكد من تمام الترسيب : عندما يتهضم الراسب ويستقر بحيث يصبح السائل فوقه صافياً تماماً ، تنقط بجذر من الماصة ( تمسك الماصة بحيث يكون طرفها الحاد على بعد ١ سم من سطح المحلول ) في المحلول الصافى نقطة أو نقطتان من محلول  $H_2SO_4$  ذى التركيز ٢ ع . ويراقب بانتباه كيف يمتزج الحمض مع المحلول . فإذا لم يظهر عكر في هذا المكان اعتبر الترسيب متبهاً .

الإيانة والترشيح : يتوقف اختيار كل من ورقة الترشيح والقمع اللازمين لهذه العملية والعمليات اللاحقة بها على حجم الراسب وخواصه . فالراسب من  $BaSO_4$  المتكون هنا هو راسب ثقيل وكثيف يتألف من بلورات ناعمة جداً ، وحجمه ليس كبيراً ، لذا ينبغي في هذه الحالة أخذ ورقة ترشيح دقيقة المسام يبلغ قطرها ٩٠ ملم ، ذلك أن الأوراق الكبيرة تحتاج الى وقت أكبر لغسلها كما تكون كمية كبيرة

من الرماد . أما القمع المناسب لهذه الورقة ، فيجب ألا يقل قطره عن ٥٠ - ٦٠ ملم نظراً لأن طرف الورقة يجب أن ينخفض عن طرف القمع لدى الالتصاق به بمقدار ٥ - ١٠ ملم على الأقل .

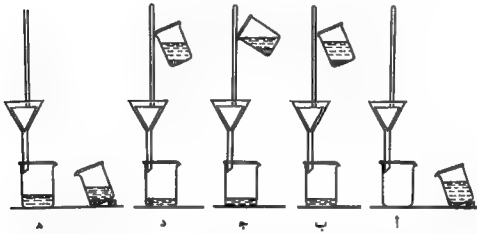
تلتصق ورقة الترشيح على القمع بالطريقة العادية (بطيها أربع مرات) وتبلل بالماء المقطر ثم يضغط عليها بأصبع نظيفة كي تلتصق بجدار القمع . وقد تختلف زاوية القمع أحيانا عن ٦٠° الأمر الذي يؤدي إلى عدم التصاق ورقة الترشيح (تساوى الزاوية عند رأسها ٦٠°) التصاقا تاما على جدار القمع . عندئذ ينبغي طي ورقة الترشيح بحيث توافق الزاوية عند قمة مخروطها زاوية القمع . وهنا يمكن التغاضي عن أن ورقة الترشيح قد تبعد قليلا عن جدار القمع في الجزء السفلي منه إلا أنه لا يسمح أبداً بأن يحدث هذا الابتعاد عند جوانب الورقة . ولإيقان عملية طي ورقة الترشيح بشكل صحيح يفضل التمرن على ذلك في أول الأمر باستعمال ورقة عادية . ولا يجوز بعد طي ورقة الترشيح أن يضغط بشدة على رأسها نظراً لأنها تتمزق بسهولة في هذا المكان .

وبعد تهيئة وجمع الأدوات اللازمة لعملية الترشيح بشرع بعملية الإبانة ثم الترشيح . ولتحقيق ذلك يجلس الطالب أمام طاولة المخبر ويضع أمامه الجهاز المعد لعملية الترشيح (شكل ٤٤) . تمسك الساق الزجاجية وهي في وضع عامودي باليد اليسرى بينما تمسك الكأس باليد اليمنى وتوجه شفتها نحو اليسار . ولتجنب الالتهاف يستند المرفقان إلى الطاولة . وتدخل نهاية الساق في القمع حتى نقطة أخفض من طرف ورقة الترشيح دون أن تلمسها ثم تمال الكأس قليلا ويحذر حتى تلامس شفتها الساق الزجاجية : وبعد ذلك



شكل ٤٤ . عملية الترشيح

فقط يجب إمالة الكأس حتى يسيل السائل منها على الساق الزجاجية ويملاً ورقة الترشيح (شكل ٤٥) . وهنا لا يجوز أن يصل مستوى السائل إلى طرف ورقة الترشيح بل يجب أن ينخفض عنه بمقدار ٥ - ١٠ ملم على الأقل ، وإلا فإن المحلول مع جسيمات الراسب سيملأ جدار القمع وسيمر بين القمع وورقة الترشيح . ولهذا فإنه عندما يقال بوجوب ملء ورقة الترشيح يقصد بذلك أن يكون مستوى السائل أخفض من طرف الورقة بـ ٥ - ١٠ ملم .



شكل ٤٥ . الوضع المتسلسل للكأس الحاوي على المحلول والراسب أثناء الإبانة :

أ- تدخل الساق الزجاجية في القمع دون أن تمس ورقة الترشيح ؛ ب- د- عند صب المحلول في القمع لا يجوز رفع الكأس عن الساق الزجاجية ؛ هـ- القمع مملوء بالمحلول

وبعد « ملء » ورقة الترشيح ، تحول أولاً الكأس إلى وضع عامودي مع بقاء شفتها ملاصقة للساق ومن ثم تنحى عنها . وإذا حدث عكس ذلك فإنه ستبقى على شفة الكأس قطرة من المحلول تستسيل على جدار الكأس الخارجى .

يجب أن يصب المحلول مراراً في ورقة الترشيح أثناء الإبانة ، وذلك لأن الترشيح عندما تكون الورقة « مملوءة » بالسائل يمرى بسرعة أكبر من جراء الضغط الناتج عن عمود السائل ، ولهذا يفضل عدم ترك الكأس جانباً .

يجب أن تستخدم في التحليل الكيى زجاجة غسل مريحة ومزودة بأنبوب زجاجى ذى نهاية مسحوبة وحادة . كما يجب أن يكون تيار السائل المندفع من

زجاجة الغسل ربيعاً جداً وذلك كى لا تستهلك كمية كبيرة من السائل أثناء الغسل .

وتؤدى إضافة سائل الغسل بكميات زائدة عن اللزوم إلى ضياع الوقت وفقدان قسم من الراسب ( فكلما ازداد حجم السائل ازدادت كمية الراسب المفقودة من جراء ذوبانها فى هذا السائل ) . هذا ويلف عنق زجاجة الغسل إما بشريط من الاسبتوس أو بخرطوف ربيع من المصيص وذلك لتفادى حرق اليدين أثناء التعامل بسائل غسل ساخن .

يحضر فى زجاجة الغسل ٢٥٠ ملل من سائل الغسل الدافئ والمحتوى على ١ - ٢ ملل من محلول  $H_2SO_4$  ذى التركيز ٢ ع . ويضاف فى الكأس بمحذر ، كى لا يتأثر الراسب ، ٤٠ - ٥٠ ملل من هذا السائل . وبعد ذلك يحرك الراسب بساق زجاجية ثم يترك ليستقر مدة ١٠ - ١٥ دقيقة .

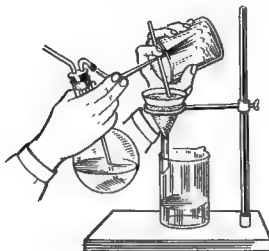
يرشح من جديد المحلول الكائن فوق الراسب المستقر وذلك خلال ورقة الترشيح نفسها . وبما أن المحلول المراد ترشيحه الآن أكثر تعكراً من المحلول السابق لذا تنسد مسام ورقة الترشيح وتتباطأ عملية الترشيح . فلكى لا تتعب اليد من مسك الكأس الفترة الواقعة بين صب دفعة وأخرى من المحلول ، فإنه يمكن وضع الكأس وساق التحريك مغموسة فيها على الطاولة بعد أن تنسد بقطعة من المطاط أو الخشب ( انظر الشكل ٤٥ هـ ) . فى هذه الحالة يتجمع الراسب تحت شفة الكأس ويستقر هناك .

وعندما يبدأ الراسب بالتحرك أثناء صب المحلول فيها بعد ، فإنه يضاف إليه ٤٠ - ٥٠ ملل من سائل الغسل ويترك ليستقر من جديد ثم يبان للمرة الأخيرة . ولدى الانتهاء من عملية الإبانة الثالثة يحرك الراسب وينقل بمحذر إلى ورقة الترشيح .

ولا بد من التنويه بأن الخسارة الكبرى فى الراسب عند المحلل الكيميائى المبتدئ تكون ناجمة عن عدم استعماله بشكل صحيح لساق التحريك الزجاجية التى لا يجوز وضعها على الطاولة أو على شئ آخر . فهى إما أن تمسك باليد أو تنغمس فى السائل المراد ترشيحه أو توضع على حافة الكأس مستندة على تجويف

شفتها . وعند رفع الساق يجب نزع القطرة العالقة عليها ، ويتم ذلك بلمسها إما لجدار الكأس أو للقسم العلوى من ورقة الترشيح .

غسل الراسب : بعد ما ذكر أعلاه تبدأ عملية غسل الراسب ونقل ما تبقى منه نهائيا من الكأس إلى ورقة الترشيح .



شكل ٤٦ . جرف الراسب المتبقى على جدران الكأس بالماء

لا تبدأ عملية الغسل إلا بعد أن يكون السائل بأكمله وحتى آخر قطرة منه قد مر من خلال ورقة الترشيح . عندئذ يوجه تيار من سائل الغسل بواسطة زجاجة الغسل على جدران الكأس بحيث يجرف الراسب معه وينسكب على ورقة الترشيح ( شكل ٤٦ ) . وهنا يستهلك من سائل الغسل ما يكفي منه لغمر ورقة الترشيح . وتكرر العملية إلى أن يصبح الراسب بأكمله على ورقة الترشيح . ولا داعى لجرف جسيمات الراسب العالقة تحت شفة الكأس وإعادة تدائها إلى قعر الكأس ، فهى تنتقل بسهولة إلى ورقة الترشيح أثناء الغسل اللاحق . هذا وتوضع الكأس على الطاولة بحيث يستند أحد طرفيها على ركيزة خشبية .

وللتأكد من أن الراسب كله قد أصبح على ورقة الترشيح ، تفحص الكأس فحوصاً جيداً فى الضوء . فإذا ظهر أن جسيمات من الراسب لا تزال موجودة فيها يضاف إلى الكأس قليل من سائل الغسل ثم تمسك وهى عمودية ويجرف الراسب



بساق زجاجية يغمس طرفها في السائل بعد كل جرفة . ولا يجوز في هذه الحالة الضغط بشدة على الساق الزجاجية ، لأن ذلك قد يسبب خدش جدران الكأس . هذا وتنقل جسيمات الراسب من جدران الكأس إلى ورقة الترشيح بجرها بماء الغسل حسب الطريقة المبينة على الشكل ٤٦ .

اختبار جودة الغسل : للتأكد من أن الراسب قد غسل كلياً ، يكشف في الراشح عن الأيونات  $Cl^-$  (نظراً لأن حمض الهيدروكلوريك قد أضيف إلى المحلول قبل الترسيب) . ولهذا الغرض يؤخذ في أنبوب اختبار قليل من الراشح ويضاف إليه ٢ - ٣ نقاط من محلول  $AgNO_3$  ذي التركيز ٠,١ ع . فإذا لم يظهر عكر من  $AgCl$  اعتبر الراسب نظيفاً ، وشرع في غسله بالماء النقي كي تفصل منه الأيونات  $SO_4^{2-}$  التي توجد في سائل الغسل . ويكفي لذلك أن تكرر عملية الغسل ثلاث مرات .

تجفيف الراسب : يغطى القمع المحتوى على الراسب المغسول بقطعة من الورق يثنى طرفها نحو الأسفل وتثقب عدة ثقبوب صغيرة للإسراع في انفصال أبخرة الماء . ثم يترك ليجف إما في خزانة التجفيف أو في خزانة الأدوات الزجاجية (في حال متابعة العمل في الجلسات القادمة) .

حرق ورقة الترشيح : تحرق ورقة الترشيح بغية فصل الراسب منها . ولتحقيق ذلك ، توضع البوتقة المعدة لذلك والمحمصة سلفاً حتى ثبات كتلتها على حلقة حامل حديدي بحيث تستند على مثلث خزفي كما هو مبين على الشكل ١٢ . وتوضع في البوتقة ورقة الترشيح الحاوية على الراسب وهي مطوية بالطريقة المذكورة في البند ١٢ ، ثم يوضع تحت البوتقة مصباح غازي أو كحولي ذو لهب غير كبير . وبما أنه قد يبدأ عند درجة حرارة مرتفعة تفاعل اختزال كبريتات الباريوم بواسطة كربون ورقة الترشيح



لذا يجب أن يكون التسخين ضعيفاً أثناء الحرق دون السماح لورقة الترشيح بالاشتعال . إذ يجب أن تنفحم وتتحرق دون التهاب .

تحميص الراسب : تملك البوتقة المحتوية على ورقة الترشيح الرمدة ، بواسطة ملقط بوتقة معدني ، وتنقل بحذر إلى فرن لافع كهربائي مسخن حتى الدرجة ٨٠٠ م° . فعند هذه الدرجة يتم الاحتراق الكامل لورقة الترشيح .  
ولا يجوز أن يكون التحميص في هذه العملية شديداً جداً نظراً لأن  $BaSO_4$  قد يتفكك عند درجة حرارة كبيرة جداً مما يؤدي إلى انخفاض كتلة الراسب وتغير تركيبه :



هذا وتستخدم في عملية التحميص كذلك مصابيح غازية ذات لمب قوى .

التبريد والوزن : بعد التحميص مدة ساعة تسحب البوتقة بواسطة الملقط من الفرن وتوضع في مجفف بالقرب من الفرن . وبما أن الهواء الموجود في المجفف يسخن ثم يتمدد من جراء وضع البوتقة المحمصة فيه ، لذا لا يجوز تغطية المجفف فوراً (فالهواء الساخن قد يدفع الغطاء الذي يسقط من على المجفف ويتحطم) . ولهذا ، فانه عند تغطية المجفف يزاح الغطاء جانباً عدة مرات كي يتساوى الضغط داخل المجفف مع الضغط الخارجى .

ينقل المجفف إلى غرفة الموازين حيث يترك هناك مدة ٢٠ - ٣٠ دقيقة كي تبرد البوتقة الحاوية على الراسب . وبعد ذلك توزن هذه البوتقة وتسجل الكتلة الحاصلة في دفتر المخبر . تحمص البوتقة مرة أخرى مدة ٣٠ - ٤٠ دقيقة ثم توزن من جديد . فإذا ظهر أن الكتلة قد انخفضت بمقدار لا يزيد عن ٠,٠٠٠٢ جم اعتبر العمل متبهاً وشرع في عملية الحساب .

### بند ٢٣ - كيفية التسجيل في دفتر المخبر (نموذج)

العمل رقم ٣ : تقدير الباريوم في  $BaCl_2 \cdot 2H_2O$

I - طريقة العمل

(أ) تؤخذ وزنة من  $BaCl_2 \cdot 2H_2O$  .

(ب) تذاب الوزنة في الماء .

(ج) ترسب الأيونات  $Ba^{2+}$  على شكل  $BaSO_4$  وذلك بواسطة محلول من  $H_2SO_4$  تركيزه ٧ ع  
ويوجد  $HCl$  :



(د) يترسب الراسب  $BaSO_4$  ويشل ويغف ثم يمحى حتى ثبات كتله .

## II - الحسابات القياسية

١ - حساب الوزن

(أ) المصلطات الأولية : الوزن الجزيئي لـ  $BaCl_2 \cdot 2H_2O$  : ٢٤٤.٢٨ ؛ الوزن الجزيئي لـ  $BaSO_4$  : ٢٣٣.٤٠ ؛ كتلة الراسب  $BaSO_4$  : ٠.٤ جم .  
(ب) الحساب :

$BaSO_4$	$BaCl_2 \cdot 2H_2O$	
233.40 g	244.28 g	
0.4 g	x g	

$$x = \frac{0.4 \times 240}{230} \approx 0.4 \text{ g}$$

٢ - حساب كمية المذيب

يؤخذ ١٠٠ مل من الماء ، إنطلاقاً من أن تراكيز المحاليل أثناء ترسيب  $BaSO_4$  يجب ألا تكون كبيرة .

٣ - حساب كمية المرسب

(أ) المصلطات الأولية : تركيز محلول  $H_2SO_4$  : ٧ ع ؛ وزنة  $BaCl_2 \cdot 2H_2O$  : ٠.٤ جم .  
(ب) الحساب :

$BaCl_2 \cdot 2H_2O$	$2n H_2SO_4$	
122 g	500 ml	
0.4 g	x ml	

$$x = \frac{0.4 \times 500}{122} \approx 1.6 \text{ ml}$$

إذن ، فلترسب ٠.٤ جم من  $BaCl_2 \cdot 2H_2O$  نحتاج إلى ١.٦ مل من محلول  $H_2SO_4$  ذي التركيز ٧ ع ، بينما يؤخذ ٥ مل كى تبلغ الكمية الفائضة من الحمض ٣٠٠٪ .

## III - محضر التحليل

- ١ - كتلة زجاجة الساعة بعد وزنها على الميزان الكيميائي التكنيكي ٨.٥ جم
- ٢ - كتلة الوزنة من  $BaCl_2 \cdot 2H_2O$  بعد وزنها على الميزان الكيميائي التكنيكي ٠.٤ جم
- ٣ - كتلة الزجاجة مع الوزنة بعد الوزن على الميزان التحليل ٨.٨٦٥٤ جم
- ٤ - كتلة الزجاجة وهي فارغة ٨.٥٧١٤ جم
- ٥ - الكتلة الدقيقة للوزنة ٠.٣٤٤٥ جم
- ٦ - كتلة البزقة بعد وزنها على الميزان الكيميائي التكنيكي ٦.٢ جم

- ٧ - كتلة البوتقة بعد التحميص الأول ووزنها على الميزان التحليلي ٦.٢١٦٨ جم  
 ٨ - كتلة البوتقة بعد التحميص الثاني ٦.٢١٦٢ جم  
 ٩ - كتلة البوتقة بعد التحميص الثالث ٦.٢١٦٢ جم  
 ١٠ - كتلة البوتقة مع الراسب بعد التحميص الأول ٦.٥٥١٨ جم  
 ١١ - كتلة البوتقة مع الراسب بعد التحميص الثاني ٦.٥٤٥٢ جم  
 ١٢ - كتلة البوتقة مع الراسب بعد التحميص الثالث ٦.٥٤٤٢ جم  
 ١٣ - كتلة البوتقة مع الراسب بعد التحميص الرابع ٦.٥٤٤٠ جم  
 ١٤ - كتلة الراسب المحمص من  $\text{BaSO}_4$  ٠.٣٢٧٨ جم
- IV - حساب نتائج التحليل

$$F_{\text{Ba}/\text{BaSO}_4} = 0.5885 \quad \log F = 1.7698$$

١ - ما هي كمية Ba الموجودة في الراسب ؟

$$\begin{aligned} \log 0.3278 &= 1.5156 \\ + \log 0.5885 &= 1.7698 \\ \hline \log 100 &= 2 \\ 1.2854 \\ - \log 0.3440 &= 1.5366 \end{aligned}$$

$$0.3278 \times 0.5885 = a \text{ g}$$

٢ - ما هي النسبة المئوية لـ Ba في الصيغة ؟

$$100\% \text{ (الوزنة) } 0.3440$$

$$a \quad \%$$

$$\begin{aligned} \log x &= 1.7488 \\ x &= 56.08 \end{aligned}$$

$$x = \frac{0.3278 \times 0.5885 \times 100}{0.3440} = 56.08\%$$

V - يومية التحليل

- ٣- ١٠- ١٩٧٨ : أعطت وزنة من  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  . أذيت هذه الوزنة . تم الترسيب . حمصت البوتقة ووزنت للمرة الأولى . إستغرق هذا العمل ساعتين .  
 ٦- ١٠- ١٩٧٨ : رشع الراسب وغسل . وزنت البوتقة للمرة الثانية . إستغرق العمل ثلاث ساعات .  
 ١٠- ١٠- ١٩٧٨ : حرقت ورقة الترشيح وحولت إلى رماد . أجهز التحميص الأول ووزن الراسب . إستغرق العمل ساعتين .  
 ١٢- ١٠- ١٩٧٨ : حمص الراسب ووزن للمرة الثانية . أجرى الحساب . استغرق العمل ساعتين .

### ٢٤ - تعيين الكلور في كلوريد الباريوم

يعتمد تعيين الكلور بالطريقة الوزنية على قدرة الأيونات  $\text{Cl}^-$  على التفاعل مع الأيونات  $\text{Ag}^+$  وتكوين راسب من  $\text{AgCl}$  غير ذواب عملياً :



ولدى القيام بهذا التحليل يجب الأخذ بعين الاعتبار أنه لا يجوز تخصيص الراسب  $AgCl$  مع ورقة الترشيح نظراً لأن أيونات الفضة تختزل بسهولة أثناء التسخين وفي وجود المواد العضوية حيث يتكون من جراء ذلك  $Ag$ .

ولهذا يفضل لفصل  $AgCl$  عدم استعمال ورق الترشيح بلارماد وإنما تستخدم في هذه الحالة بورقة الترشيح (انظر الشكل ٧).

تسمى الفضة إلى الفلزات الثمينة. ولهذا لا يجوز أن يطرح جانباً أى محلول أو راسب مهما كانت كمية الفضة فيه طفيفة بل يتوجب على الطالب أن يجمع كل النفايات الحاوية على الفضة ويسلمها إلى محضر المخبر.

الحسابات التمهيدية : تحسب سلفاً وزنة  $BaCl_2 \cdot 2H_2O$  انطلاقاً من أن الراسب  $AgCl$  ثقيل وأنه يجب الحصول على حوالى ٠.٥ جم منه . وعلاوة على ذلك يجب حجم المحلول من  $AgNO_3$  اللازم لعملية الترسيب .

ويستخدم عادة من أجل الترسيب محلول تركيزه ٠.١ ع . والملح المذكور أعلاه غير طيار ، لذا يجب ألا تزيد الكمية الفائضة من محلول  $AgNO_3$  المأخوذ عن ٢٠٪.

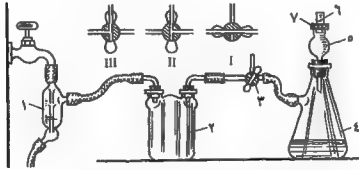
**طريقة العمل :** تؤخذ وزنة من  $BaCl_2 \cdot 2H_2O$  حسب الطريقة المذكورة في العمل السابق ، وتذاب أثناء التسخين في ٧٠ - ٨٠ ملل من الماء المقطر في كأس سعته ١٥٠ - ٢٠٠ ملل ويضاف مع التحريك المستمر إلى المحلول الناتج من كلوريد الباريوم الحجم المحسوب من محلول  $AgNO_3$  ذى التركيز ٠.١ ع .

يتكون في بداية عملية الترسيب محلول غروانى من  $AgCl$  . فلتخثير  $AgCl$  ، يصب في الكأس ١٥ ملل من محلول  $HNO_3$  ذى التركيز ٢ ع ويسخن المحلول مدة ساعة واحدة على حمام مائى . فع التسخين والتحريك يتكثل الراسب على شكل ندف ويتجمع في قعر الكأس .

ولدى الانتهاء من عملية الترسيب ترفع ساق التحريك وتشطف بالماء فوق الكأس ، ثم يغطى الكأس بزجاجة ساعة ويحفظ في الحزانة حتى اليوم التالى . وهنا لا بد من أن يلف الكأس بورقة سوداء لحمايته من تأثير الضوء ذلك أن  $AgCl$

يفضلك بسهولة في الضوء ، وهذا ما يؤكد تحويل لون الراسب من الأبيض إلى البنفسجي الفاتح . كما لا يجوز أن يجري الترسيب تحت ضوء ساطع .

**الترشيح خلال صفيحة من الزجاج المسامي :** تحضر بوتقة الترشيح قبل الشروع بالمرحلة التالية من العمل . وهى بوتقة ذات صفيحة من الزجاج المسامي الذى ترشح الحامل من خلاله . وترقم بواتق الترشيح الزجاجية للتمييز بين أبعاد المسام الموجودة فيها . فالبوتقة رقم ١ مثلاً تحتوى على مسام قطرها ١٠٠ - ١٢٠ ميكرومتر (أو ميكرون) (وهى تستعمل لفصل الرواسب ذات الحبيبات الضخمة) . ويبلغ قطر المسام ٤٠ - ٥٠ ميكرومتر في البوتقة رقم ٢ و ٢٠ - ٢٥ ميكرومتر في البوتقة رقم ٣ و ١٠ ميكرومتر في البوتقة رقم ٤ (التي تستعمل لفصل الرواسب الناعمة جداً مثل  $BaSO_4$ ) . هذا وتستعمل بوتقة الترشيح رقم ٣ لفصل  $AgCl$  .



شكل ٤٧ . وحدة لترشيح المحلول خلال بوتقة ترشيح (تحت التفريغ) : ١ - مضخة مائية ، ٢ - زجاجة وولف ، ٣ - صنبور ذو ثلاثة مجارى ، ٤ - دورق بنزن ، ٥ - قمع لبواتق غوش ، ٦ - بوتقة ترشيح ، ٧ - حلقة مطاطية ، I ، II ، III - أوضاع الصنبور ٣

تغسل بوتقة الترشيح بالماء المقطر وتمسح من الخارج بورقة ترشيح سميكة ثم تجفف في خزانة التجفيف عند الدرجة  $١٣٠^{\circ}C$  حتى ثبات كتلتها ، وبعد أن تثبت كتلة البوتقة ويستقر الراسب في الكأس بحيث يصبح المحلول الكائن فوقه صافياً تماماً يشرع في عملية الترشيح التى يسبقها تجميع وحدة الترشيح تحت التفريغ كما هو مبين على الشكل ٤٧ .

تثبت بوتقة الترشيح الموزونة ٦ تثبيتاً محكماً بواسطة حلقة من المطاط في قمع خاص بالبواتق ٥ . ويدخل هذا القمع بواسطة سدادة من المطاط في عنق دورق بنزن ٤ الذى تتصل فتحته الجانبية بالمضخة ١ عن طريق صنبور ٣ ذو ثلاثة

مجارى . أما زجاجة وولف ذات العنقين ٢ ، فتمنع سقوط الماء القادم من المضخة في دورق بترن .

ومن الممكن تبسيط وحدة الترشيح هذه ، كأن تستبدل ، مثلاً ، زجاجة وولف بزجاجة عادية تغطى بسداة ذات فتحتين ، ويوضع عوضاً عن الصنبور الثلاثى المجرى أنبوب زجاجى بسيط ثلاثى المسالك أيضاً ومتصل بماسورة من المطاط مع مشبك (clip) .

وبعد تهيئة وحدة الترشيح تبدأ عمليتا الإبانة والترشيح : يثبت الصنبور ٣ في الوضع I ويمر تيار ضعيف من الماء في المضخة ثم بيان السائل عن الراسب في بوتقة الترشيح . تكرر الإبانة مرتين حيث يستخدم محلول من  $\text{HNO}_3$  تركيزه ٠,١ ع كسائل غسل . وعندما يراد فصل دورق بترن عن بقية أجزاء الوحدة يحول الصنبور إلى الوضع II ثم الوضع III .

غسل الراسب : في عملية الإبانة الثالثة ينقل الراسب كلياً من الكأس إلى بوتقة الترشيح حيث يغسل بالمحلول نفسه المستخدم في العملية السابقة . وهنا يجب توجيه تيار سائل الغسل إلى جدران البوتقة ولا يجوز توجيهه على الراسب مباشرة كي لا تجرف طبقاته .  
وأخيراً يغسل الراسب بالماء المقطر .

تجفيف الراسب : تجفف البوتقة مع الراسب الموجود فيها في خزانة التجفيف عند الدرجة ١٢٥ - ١٣٠ م° ويستمر التجفيف إلى أن تثبت كتلة البوتقة .

الترشيح بواسطة ورقة ترشيح عديدة الرامد : من الممكن إجراء الترشيح بواسطة ورقة ترشيح عديدة الرامد (شريط أبيض) . وعندما يحصل راسح عكر نوعاً ما فإنه يرشح مرة ثانية من خلال ورقة الترشيح نفسها .

وتتبع عند إجراء عمليتي الإبانة والغسل قواعد ووسائل الترشيح المذكورة في البند ٢٢ .

يجفف الراسب بعدئذ في خزانة التجفيف عند الدرجة ١٠٠ - ١٠٥ م° . يسكب الراسب الجاف دفعة واحدة على ورقة مصقولة ويغطى بكأس زجاجى

لجايته من القبار . تلف ورقة الترشيع مع ما تبقى عليها من الراسب وتوضع في البوتقة الموزونة حيث تحرق أولاً ومن ثم تحمص . وعندئذ يمتزج قسم من الراسب  $\text{AgCl}$  بواسطة كربون ورقة الترشيع ويتحول إلى فلز الفضة ، وبالتالي يفقد الراسب الصفة التحليلية الأساسية ألا وهي التركيب المعلوم والمحدد . ولهذا تنقط في البوتقة بعد تبريدها ٣ - ٥ نقاط من  $\text{HNO}_3$  المركز وتسخن بمحدر تحت نافذة سحب الغازات دون السماح للسائل بالتردد . عندئذ يحدث التفاعل التالي :



ولتحويل  $\text{AgNO}_3$  الناتجة إلى  $\text{AgCl}$  تعالج محتويات البوتقة بعدة نقاط من حمض الهيدروكلوريك المركز وتجهف بمحدر فوق مصباح غازي وتحت نافذة سحب الغازات . ومن الأفضل في هذه الحالة استخدام حمام هوائى وذلك لتفادى التسخين الزائد وتردد السائل .

تترك البوتقة لتبرد ثم توضع على صفيحة من الزجاج أو على ورقة مصقولة سوداء ويسكب فيها الراسب المحفوظ تحت الكأس بشرط أن تتخذ عندئذ جميع الاحتياطات الضرورية . يسخن الراسب على مصباح غازي أو في فرن لافع كهربائي عند درجة حرارة قريبة من الدرجة  $400^\circ\text{C}$  دون أن يسمح للدرجة الحرارة بالارتفاع حتى الدرجة  $450^\circ\text{C}$  نظراً لأن الراسب سينصهر عند هذه الدرجة . وبعد ذلك توزن البوتقة بالطريقة العادية ويعاد التسخين إلى أن تثبت كتلة البوتقة .

**الميزانية التحليلية :** بعد الانتهاء من تحليل  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  والتعبير عن تركيبه بالنسب المئوية يمكن حساب ميزانية جميع الأجزاء المكونة له . فعند إجراء التحليل بشكل جيد يجب أن يكون مجموع النسب المئوية للماء والباريوم والكلور قريباً من ١٠٠٪ .

وإذا ظهر أن نتائج القياسات تختلف كثيراً عن القيم النظرية وجب إعادة القياسات إلى أن يصبح الفرق بين القيم الناتجة والقيم المتوقعة أقل من ٠,٥٪ من القيمة النظرية (١٠٠٪) . ولهذا يجب حفظ عينة الملع حتى تسليم جميع نتائج التحليل .



**إعادة حساب نتائج التحليل على عينة جافة تماماً :** يدخل ماء الاسترطاب (hygroscopic water) في تركيب جميع المواد تقريباً ، وتعين كميته بالتجفيف . أما للمادة المجففة المراد تحليلها ، فتعتبر جافة تماماً . إلا أنه من غير الملائم استعمال عينة من المادة جافة تماماً لتعيين جميع عناصر هذه المادة نظراً لكون هذه العينة تتمتع باسترطابية hygroscopicity عالية . ولهذا لا يجرى التحليل على العينات الجافة تماماً وإنما يجرى على العينات الجافة هوائياً أو العينات التي تبقى رطوبتها كما هي عند ورود العينة للتحليل .

وتطلق تسمية المواد الجافة هوائياً على المواد التي لا تتغير رطوبتها في ظروف المخبر العادية (حيث تبلغ رطوبة الهواء حوالى ٧٠٪) .

هذا ويعاد حساب نسبة المكون المراد تعيينه  $x_A$  (بالنسب المئوية) على أساس العينة الجافة تماماً وذلك باستخدام العلاقة التالية :

$$x_A = \frac{g \times 100}{a} \cdot \frac{100}{(100 - W)}$$

حيث  $g$  - كمية المكون المراد تعيينه في وزنة المادة المحللة ،

$a$  - وزنة المادة المحللة مقدرة بالجرامات ،

$W$  - نسبة الماء في العينة مقدرة بالنسبة المئوية .

## بند ٢٥ - تقدير الحديد في سلك من الفولاذ

لا يعين عادة العنصر الأساسي في العينة والذي تبلغ نسبته فيها حوالى ١٠٠٪ ، ويقتصر الأمر على تعيين الشوائب فقط . إلا أن هذا التعيين يعتبر أمراً هاماً بالنسبة للمحلل الكيميائي المبتدئ ، نظراً لأنه تتكون في هذه الحالة كمية كبيرة من راسب لابلورى تختلف معالجته عما هي عليه في حالة الرواسب البلورية .

ويتم التقدير الكمي للحديد في سلك من الفولاذ حسب المخطط التالى :

١ - تؤخذ وزنة من سلك نظيف جدا وخال من الصدأ وتذاب في خليط من حمض الهيدروكلوريك والنيتريك . وتهدف إضافة حمض النيتريك الذى

يعتبر مادة مؤكسدة إلى تحويل الحديد بأكمله إلى حديد ثلاثى التكافؤ :



وعندما يذاب السلك فى حمض الهيدروكلوريك فقط ، أى بدون وجود  $\text{HNO}_3$  ، يتكون عندئذ ملح من الحديد الثلاثى التكافؤ :



ويتأكسد جزئيا  $\text{FeCl}_2$  تحت تأثير أكسجين الهواء حيث يتحول إلى  $\text{FeCl}_3$  :



وكما سئى فيما بعد ، فإن وجود شوائب من الأيونات  $\text{Fe}^{2+}$  مع الأيونات  $\text{Fe}^{3+}$  قد يؤدى إلى ارتكاب أخطاء أثناء التحليل .

٢- ترسب أيونات الحديد الثلاثى التكافؤ على هيئة  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  وذلك بواسطة  $\text{NH}_3$  :



فلو كان قسم من الحديد على شكل أيونات  $\text{Fe}^{2+}$  ، يجرى فى آن واحد تفاعل عكوس آخر هو :



ولبقى قسم من الأيونات  $\text{Fe}^{2+}$  بدون ترسيب (ترسيب غير كامل) ولأصبح تركيب الراسب غير محدد .

٣- يفصل الراسب  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  بالترشيح ويفصل ثم يحمص . ويتحول هيدروكسيد الحديد الثلاثى التكافؤ أثناء التحميص إلى  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  :



ويعتد التفاعل التالى فى حال وجود  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  :



حيث يتألف الراسب المحمص عندئذ من خليط من  $FeO$  و  $Fe_2O_3$  ويتمذر حساب نتيجة التحليل نظراً لعدم معرفة كمية كل من هذين الأكسجين الموجودة في الراسب .

تجرى الحسابات الهيدرية انطلاقاً من أن نسبة الحديد في السلك هي حوالي ١٠٠٪ وأن كمية الراسب من  $Fe(OH)_3$  التي يجب الحصول عليها من الوزن لا تتجاوز ٠,١ جم . ويستعمل لإذابة الراسب حمض الهيدروكلوريك ذو التركيز ٢ ع ، ويؤخذ هذا الحمض بكمية فائضة جداً بغية زيادة سرعة التفاعل . ويتم الترسيب بمحلول من النشادر تركيزه ١٠٪ . هذا ويجب أن تعاد قراءة البنود ٤ و ٦ و ٨ و ١١ باهتمام تفادياً لحدوث أخطاء في الحسابات .

طريقة العمل : إذابة الوزن : توضع الوزن في كأس سعته ١٠٠ - ١٥٠ ملل . ويصب في الكأس تحت نافذة سحب الغازات ١٠ ملل من محلول  $HCl$  ذي التركيز ٢ ع و ١ ملل من  $HCl$  المركز و ١ ملل من  $HNO_3$  المركز . بعد ذلك يغطى الكأس بزجاجة ساعة ويوضع على حمام مائي أو هوائي تحت نافذة سحب الغازات . تذوب الوزن خلال نصف ساعة حيث يوقف التسخين عندئذ وتشطف زجاجة الساعة بالماء فوق الكأس ثم يخفف المحلول الموجود في الكأس بالماء حتى الحجم ٥٠ - ٦٠ ملل .

فصل الشوائب غير الذوابة : عندما تعالج عينات من السلك تحتوي في تركيبها على الكربون والسليكون يبقى عادة بعد الذوبان جزء من العينة لا يذوب في الحمض . ويفصل هذا الجزء المتبقى بترشيح المحلول خلال ورقة ترشيح قطرها ٧٠ ملم إلى كأس سعته ٢٠٠ - ٢٥٠ ملل .

تفصل ورقة الترشيح جيداً بالماء وذلك لفصل أيونات الحديد العالقة بها . وللتأكد من تمام فصل هذه الأيونات بعد انتهاء الغسل يستعان بالتفاعل النقطة مع  $[Fe(CN)_6]^{4-}$  . في حال وجود الأيونات  $Fe^{3+}$  يتكون راسب أزرق غامق (زرقه بروسيا) . ولتحقيق ذلك تؤخذ من طرف القمع بواسطة ساق زجاجية ، بعد ما يكون المرشح قد غسل جيداً وأصبح لونه أبيض ، قطرة صغيرة من الراشح وتوضع على ورقة ترشيح ، فتتكون بقعة رطبة تبلل من الماصة بقطرة من محلول

$K_4[Fe(CN)_6]$  . فإذا لم تتكون بقعة زرقاء اعتبر الغسل متيناً .

وتكون جميع أيونات الحديد تقريباً قد أصبحت في الكأس عند اللحظة التي يجري فيها التفاعل النقطي ، لذا فلا داعي أبداً للخوف من ضياع قسم من الأيونات  $Fe^{3+}$  في قطرة المحلول المأخوذة . أضف إلى ذلك أن حجم القطرة صغير جداً بالمقارنة مع حجم المحلول كله ( ١٠٠ ملل ) .

التعادل (neutralization) والترسيب : يسخن الراشح حتى الاقتراب من الغليان ثم تضاف إليه مع التحريك المستمر نقطة نقطة من محلول النشادر ذي التركيز ١٠٪ حتى يظهر عكر ضعيف من  $Fe(OH)_3$  لا يزول بالتحريك . وبعدئذ تضاف الكمية المحسوبة من محلول النشادر السابق وذلك لترسيب  $Fe(OH)_3$  .

إن الدفقات الأولى من محلول النشادر ، التي تضاف قبل تعكر المحلول ، تستهلك في عملية تعادل الحمض . وبعد إضافة كل الكمية المحسوبة من محلول النشادر تنطلق من المحلول الناتج رائحة النشادر .

ولدى الانتهاء من عملية الترسيب تسحب ساق التحريك من المحلول (على أن تشطف جسيمات الراسب العالقة بها بالماء فوق الكأس) ويوضع الكأس لمدة ٣٠ دقيقة على حمام مائي يغلي ، كما يمكن أن يسخن السائل حتى الاقتراب من الغليان ثم يترك لمدة خمس دقائق . وبعد ذلك يجوز ترشيح المحلول .

الإبانة والترشيح : تؤخذ لفصل الراسب ورقة ترشيح مسامية (شريط أحمر) لا يقل قطرها عن ٩٠ ملم نظراً لأن الراسب  $Fe(OH)_3$  يشغل في أول الأمر حجماً كبيراً على ورقة الترشيح . تجرى الإبانة كالمعتاد في المرة الأولى . أما في المرة الثانية فيضاف لتحسين تغثر الراسب  $Fe(OH)_3$  محلول من  $NH_4NO_3 + NH_3$  تركيزه ٢٪ . وفي عملية الإبانة الثالثة ينقل الراسب كله إلى ورقة الترشيح حيث يغسل بالمحلول  $NH_4NO_3 + NH_3$  نفسه عدة مرات إلى أن يصبح تفاعل الكشف عن الأيونات  $Cl^-$  في المحلول سلبياً . إذ يجب أن تفصل أيونات الكلور من الراسب فصلاً تاماً نظراً لأن  $FeCl_3$  يتطاير عند درجات أعلى من الدرجة ٣١٥°م الأمر الذي قد يؤدي إلى ضياع الراسب والحصول على نتيجة للتحليل أقل من النتيجة الحقيقية . وأخيراً يغسل الراسب ٣ - ٤ مرات بماء ساخن نقى .

ولا يجوز أثناء الإبانة والترشيح أن يُسمح لجسيمات الراسب بالالتصاق على الزجاج بعد أن تجف ، ذلك أنه من المتعذر جدا فصلها بعد ذلك .

يجفف الراسب في خزانة التجفيف عندما تستمر معالجته خلال الجلسة العملية نفسها . وإذا ترك الراسب حتى الجلسة القادمة فإنه يجف جيداً في الهواء بشرط أن يغطى القمع الحاوي على الراسب بورقة وليس بزجاجة ساعة .

هذا ويتم حرق وترميد ورقة الترشيح وكذلك تجميع الراسب بالطريقة المألوفة .

ويجب أن نتذكر عند حساب نتيجة التحليل أن مولاً واحداً من الراسب  $Fe_2O_3$  يتكون من مولين من الحديد .

#### بند ٢٦ - تقدير الكالسيوم في كربونات الكالسيوم

يستخدم الكالسييت الطبيعي (الذي يحوى حوالى ١٠٠٪  $CaCO_3$ ) أو كربونات الكالسيوم التجارية كمادة أولية لهذا الغرض .

وتجرى العملية حسب الترتيب التالى :

١ - تذاب الوزن في محلول  $HCl$  تركيزه ٢ ع .

٢ - ترسب أيونات الكالسيوم على هيئة  $CaC_2O_4 \cdot H_2O$  . ويتم الترسيب إما بمحضر الأكساليك أو أكسالات الأمونيوم :



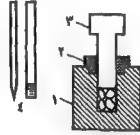
٣ - يرشح الراسب ويفصل ثم يجمص . وتجرى أثناء التجميع سلسلة من التفاعلات المتتابعة :



إن التفاعل الأخير عكوس ، وهو لا يجرى كيمياً إلا عند درجة حرارة مرتفعة (٩٠٠ - ١٢٠٠°م) .

الحسابات التمهيدية: يجب ألا تزيد كتلة المادة المترسبة على ٠,١ جم ، نظراً لأن الراسب خفيف ، ويفتكك بصعوبة أثناء التحميص . ويؤخذ حمض الهيدروكلوريك (محلول تركيزه ٤٢) بكمية تزيد ٣-٤ مرات عن الكمية المحسوبة . أما أكسالات الأمونيوم فتحسب على أساس الملح ذى الصيغة  $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$  مع إضافة كمية زائدة منها تبلغ ١ جم لكل ١٠٠ ملل من المحلول الذى ستترسب منه الأيونات  $Ca^{2+}$  . وكما سنرى فيما بعد ، فإن هذا الحجم يعادل ١٥٠ - ٢٠٠ ملل (أى أن الكمية الزائدة من الأكسالات تساوى ١,٥ - ٢ جم) .

شكل ٤٨ . هاون من الفولاذ ومنحت لسحق العينات  
الصلبة : ١- هيكل الهاون ٢٠- حلقة حامية ، ٣- مدقة ،  
٤- منحت



الأدوات : تتطلب عملية التحليل الأدوات التالية :

- ١- هاون (mortar) من الفولاذ (شكل ٤٨) يستخدم في حال أخذ العينة الأصلية على هيئة قطع ؛
- ٢- مجموعة من المناخل المخبرية ؛
- ٣- كأس سعته ٤٠٠ - ٥٠٠ ملل يستخدم لإذابة الوزنة ؛
- ٤- قمع قطره ٧٠ ملم وورقة ترشيح (شريط أزرق) ؛
- ٥- زجاجتا ساعة تستعمل إحداها للوزن والأخرى لتغطية الكأس .

**طريقة العمل :** سحق العينة : توضع قطعة من العينة وزنها ٢ - ٣ جم في هاون من الفولاذ ينظف جيداً بواسطة فرشاة معدنية دائرية من بقايا العينات السابقة فينشف . وتوضع في الهاون حلقة تحمى المادة من التشتت كما توضع فيه مدقة . يثبت الهاون باليد اليسرى وتمسك باليد اليمنى مطرقة يطرق بها طرقاً خفيفاً على المدقة . وتدار المدقة من وقت لآخر حول محورها بينما ينكش المسحوق المضغوط بواسطة منحت صغير من الفولاذ . ينخل المسحوق في منخل يبلغ عدد

الثقوب في السم<sup>٢</sup> منه لا أقل من ٢٢٥ . تؤخذ القطع المتبقية على المنخل وتسحق مرة أخرى في الهاون ثم تنخل . وهكذا تستمر العملية إلى أن تنخل العينة كلها ولا يبقى منها أى شيء على المنخل . ويعدّل يخلط المسحوق جيداً .

ومن الطبيعي أنه لا داعي لسحق العينة عندما تكون المادة المراد تحليلها متجانسة وعلى شكل مسحوق .

وأخيراً توضع العينة المسحوقة في أنبوب اختبار نظيف وجاف ثم يغطى بسدادة .

أخذ الوزن وإذابتها : توزن الوزنة المحسوبة بالطريقة العادية على زجاجة ساعة ثم تنقل إلى كأس سعته ٤٠٠ - ٥٠٠ ملل . وبعد ذلك يصب الحجم المحسوب من محلول HCl ذى التركيز ٢ ع في الكأس بحيث ينساب على ساق زجاجية (دون أن تلمس الساق الوزنة) ويغطى الكأس فوراً بزجاجة ساعة بعد سحب الساق منه . يوضع الكأس على حمام مائى ويترك عليه إلى أن يتوقف نهائياً انطلاق الفقاعات من  $CO_2$  .

تهيئة المحلول لعملية ترسيب أيونات الكالسيوم : لا ترسب الأيونات  $Ca^{2+}$  بالأكسالات مباشرة من محلول محامد أو قلوى ، وذلك لأن  $CaC_2O_4$  يترسب في هذه الحالة بسرعة على شكل راسب ناعم جداً يصعب غسله ويمر خلال مسامات ورقة الترشيح . ولهذا تجري العملية بشكل آخر بغية إبطاء الترسيب .

ينخفض المحلول الحمضى الناتج بعد إذابة الوزنة في حمض الهيدروكلوريك حتى الحجم ١٥٠ - ٢٠٠ ملل . ويحضر في كأس صغير ، مع التسخين ، محلول من  $(NH_4)_2C_2O_4$  تركيزه ٣ - ٤ % ، بعد أن توزن الكمية اللازمة من بلورات الملح على ميزان كيميائى تكتيكى ، ثم ينقل بحذر إلى المحلول الخاضع للترسيب . ففي المحلول الحمضى لا يتكون الراسب بالرغم من وجود الأيونات  $Ca^{2+}$  و  $C_2O_4^{2-}$  فيه .

الترسيب : عندما تضاف الأيونات  $OH^-$  إلى المحلول الحمضى فانها ترتبط مع الأيونات  $H^+$  مكونة جزيئات من  $H_2O$  . عندئذ ينخفض تركيز الأيونات  $H^+$  وتنشأ ظروف ملائمة لترسيب أكسالات الكالسيوم . ولتحقيق هذه العملية ، يضاف مع

التحريك المستمر ، إلى المحلول الساخن المحضر بالطريقة المذكورة أعلاه ، نقطة  
فقط من محلول النشادر ذى التركيز ٥٪ .

ولتسهيل العملية ، تضاف في بداية الترسيب إلى المحلول ٣-٤ نقاط من دليل  
الميثيل الأحمر . ومن الممكن أن يضاف محلول النشادر بسرعة مادام لون المحلول  
لا يزال ورديا . ولكن ما أن يبدأ لون المحلول الوردى بالتحول إلى لون أصفر حتى  
تبدأ إضافة  $\text{NH}_3$  ببطء شديد لا يتعدى ٣٠ نقطة في الدقيقة مع تحريك المحلول  
باستمرار بساق تحريك زجاجية لا يجوز أن تلمس جدران الكأس . وتستمر إضافة  
 $\text{NH}_3$  إلى أن تنتشر رائحة النشادر القوية ، حيث يوضع الكأس بعد ذلك على حمام  
مائي ساخن لفترة لا تقل عن ساعة واحدة . أما عملية فصل الراسب فيفضل أن  
تؤجل إلى الجلسة القادمة .

الإبانة والترشيح : تجرى عمليتا الإبانة والترشيح بالطريقة العادية بواسطة ورقة  
ترشيح « شريط أزرق » . أما سائل الغسل المستخدم هنا ، فهو محلول من  
 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  تركيزه ٤ ، ٥ ، جزئى .

لنحسب ، بالاستعانة بقاعدة حاصل الذوبان ، كمية الراسب التى قد تضيع  
بالذوبان عند استعمال سائل الغسل المذكور أعلاه . لدينا المعطيات الأولية التالية :

$$SP_{\text{CaC}_2\text{O}_4} \approx 4 \times 10^{-9}; [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 0.04 = 4 \times 10^{-2} \text{ mole/l}$$

$$[\text{Ca}^{2+}][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] \approx 4 \times 10^{-9}; [\text{Ca}^{2+}] \times 4 \times 10^{-2} = 4 \times 10^{-9}$$

$$[\text{Ca}^{2+}] \approx \frac{4 \times 10^{-9}}{4 \times 10^{-2}} = 10^{-7} \text{ mole/l}$$

وبما أن التركيز  $[\text{Ca}^{2+}]$  يساوى التركيز الكلى لـ  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  لذا يكون فى المحلول  
المعنى :

$$[\text{CaC}_2\text{O}_4] = 10^{-7} \times 128 \approx 1.3 \times 10^{-5} = 0.000013 \text{ g/l}$$

(وهنا يرمز الرقم ١٢٨ إلى الوزن الجزيئى الجرامى لـ  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  بعد تقريبه ) .



يتضح من هنا أن كمية الراسب التي يمكن أن تضيع أثناء الغسل لن تؤثر على دقة التحليل ولا سيما أن الحجم المستهلك من سائل الغسل لا يساوي ١ لتر وإنما أقل من ذلك بكثير.

ينتهي الغسل عندما يثبت عدم وجود أيونات الكلور في الراشح بعد الغسل. وللتأكد من ذلك يؤخذ في أنبوب اختبار ٣-٤ ملل من الراشح ويضاف إليه ٠,٥ ملل من محلول  $\text{HNO}_3$  ذي التركيز ١ جزئي و ٢-٣ نقاط من محلول  $\text{AgNO}_3$  ذي التركيز ٠,١ ع. فإذا لم يترسب  $\text{AgCl}$  دل ذلك على عدم وجود أيونات الكلور. أما الهدف من إضافة حمض النيتريك هنا فهو منع ترسب أكسالات الفضة التي تتكون من جراء تفاعل الأيونات  $\text{Ag}^+$  مع الأيونات  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ :



وأخيراً يغسل الراسب مرتين إلى ثلاث مرات بالماء النقي.

الترميد والتحميص : يتم ترميد ورقة الترشيع ثم تحميص الراسب كما هو الحال في العمليات السابقة. وعند القيام بعملية الوزن يجب ألا يغيب عن البال أن الراسب  $\text{CaO}$  يمتص بשרاهة الرطوبة و  $\text{CO}_2$  من الهواء :



ولهذا ، فإن كتلة البوتقة مع الراسب ستزداد أثناء الوزن. ففي مثل هذه الحالات توضع البوتقة قبل الوزن في زجاجة وزن مغلقة وذات كتلة معلومة. وتحسب نسبة الكالسسيوم انطلاقاً من أن كل مول من  $\text{CaO}$  يحوى مولاً واحداً من  $\text{Ca}$ . وأخيراً يمكن الاستعانة بالمقدار  $F_{\text{Ca/CaO}}$  لإجراء الحساب بسرعة ..

## بند ٢٧ - تقدير المغنسيوم في أملاحه

يجرى تقدير المغنسيوم بوجه عام على غرار طريقة تقدير الكالسسيوم الآتية الذكر مع فارق واحد هو أن الأيونات المرسبة في هذه الحالة هي الأيونات  $\text{PO}_4^{3-}$ .

يُرسب المغنسيوم بواسطة فوسفات الصوديوم الثنائية الاستبدال على هيئة  $MgNH_4PO_4$  وفي وجود  $NH_4OH$  :



وفي حال التقييد بشروط الترسيب المقترحة تقيداً تاماً يتكون الراسب  $MgNH_4PO_4$  على هيئة بلورات كبيرة نسبياً لا تذوب عملياً في الماء في وجود فائض ما من الأيونات  $PO_4^{3-}$ . ويتفكك الراسب أثناء تحميصه متحولاً إلى بيروفوسفات المغنسيوم التي توزن في نهاية الأمر :



**طريقة العمل :** تجرى جميع الحسابات التمهيدية على غرار الطريقة المتبعة في العمل السابق. ويبلغ وزن الراسب حوالي ٠,١ جم. ويستعمل هنا محلول من النشادر تركيزه ٢,٥ ٪. أما المرسب فيؤخذ بكمية زائدة. ولا بد أثناء الحساب من الأخذ بعين الاعتبار أن صيغة فوسفات الصوديوم البلورية الأصلية هي  $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$  أى أن الجزئ، منها يحوى ١٢ جزئاً من ماء البلور.

ويفضل أن تؤخذ لعملية التحليل من بين أملاح المغنسيوم إما كبريتات المغنسيوم  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  ، التي تذوب جيداً في الماء ، أو كربونات المغنسيوم  $MgCO_3$  ، التي تذوب في الأحماض. أما الادوات اللازمة هنا فهي نفسها المستخدمة في تقدير الكالسيوم. توضع الوزن في كأس وتذاب في الماء أو في حمض الهيدروكلوريك. ويخفف المحلول الناتج بالماء حتى الحجم ١٥٠ - ٢٠٠ ملل ثم يسخن حتى الاقتراب من الغليان.

#### تهيئة المحلول لعملية الترسيب :

١ - تضاف إلى المحلول المراد تحليله ٢ - ٣ نقاط من دليل الميثيل الأحمر وذلك لمراقبة تفاعل وسط المحلول.

٢ - يضاف بمحذر ، نقطة فنقطة ، محلول  $HCl$  ذو التركيز ٢ ع حتى ظهور لون وردي واضح. وعندما تذاب الوزنة في الحمض ، وبالتالي يكون المحلول حمضياً ، فلا داعى عندئذ لإضافة  $HCl$ .

٣- تضاف الكمية المحسوبة من محلول تركيزه ٩٪ من فوسفات الصوديوم  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  للمعاد تبلورها حديثاً .

٤- يضاف ٥ ملل من محلول  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ذى التركيز ٢ ع . والمهدف من ذلك هو منع قسم من أيونات المغنسيوم من الترسب على شكل  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  وذلك أثناء إضافة  $\text{NH}_3$  فيما بعد :



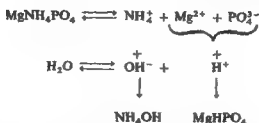
الترسيب : بعد أن ييبأ المحلول لعملية الترسيب يضاف إليه من الماصة ، نقطة فنقطة ، محلول  $\text{NH}_3$  ذو التركيز ٢٪ حتى يتحول لون المحلول الوردى إلى أصفر . وأثناء الإضافة يحرك المحلول باستمرار بساق زجاجية مع مراعاة عدم لمسها لجدران الكأس (وإلا كان من الصعب جدا فصل الراسب عن هذه الجدران) .

وبعد تغير لون المحلول يضاف إليه ببطء شديد ، نقطة فنقطة ، محلول  $\text{NH}_3$  حتى اللحظة التي يتوقف عندها ظهور الراسب . وبعد ذلك يغطى الكأس بزجاجية ساعة ويوضع على حمام مائى لمدة ساعتين .

وقبل انتهاء الجلسة العملية بنصف ساعة يرفع الكأس الحاوى على الراسب من على الحمام المائى ويترك ليبرد ثم تضاف إلى المحلول البارد كمية من محلول النشادر ذى التركيز ١٠٪ تبلغ حوالى ٥ ملل لكل ١٠٠ ملل من المحلول . وبعدها يترك المحلول للجلسة القادمة . ففي مثل هذه الظروف يتكون راسب من بلورات كبيرة ترشع مجيدا وتفصل بسرعة .

وعندم يتكون راسب لا بلورى فإنه يجب إذابته فى حمض الهيدروكلوريك الأكثر تركيزاً على أن يضاف هذا الحمض نقطة فنقطة مع التحريك المستمر بواسطة ساق زجاجية . ويفضل قبل إضافة هذا الحمض أن يسكب القسم الأكبر من المحلول الكائن فوق الراسب فى كأس آخر وذلك كى لا يتسبب هذا المحلول فى خفض تركيز الحمض المضاف لإذابة الراسب . وعندما يذوب الراسب يعاد إليه بجذر المحلول المسكوب فى الكأس الآخر . فإذا أصبح لونه وردياً ، أضيف إليه ، نقطة فنقطة ، محلول النشادر حتى يصبح الوسط قلوياً . وبذلك تنتهى عملية الترسيب .

الإبانة والترشيع والغسل : دعونا نختار محلولاً لغسل الراسب  $MgNH_4PO_4$ .  
فالماء لا يصلح لهذا الغرض نظراً لأن الراسب يتحللاً :



إن فوسفات المغنسيوم الثنائية الاستبدال  $MgHPO_4$  المتكونة أثناء الخلطة تذوب بشكل واضح في الماء . وكما نرى من معادلة الخلطة ، فإنه لإزاحة توازن التفاعل نحو اليسار يجب أخذ محلول  $NH_3$  كسائل غسل .

ولا يجوز البدء بعملية الإبانة والترشيع إلا عندما يتوفر متسع من الوقت لا يقل عن ٢-٣ ساعات .

وعند الإبانة يصب المحلول على ورقة ترشيع « شريط أبيض » قطرها ٧٠ ملم . وللتأكد من تمام الترسيب يصب في الكأس الحاوي على الراشح ٣ ملل من محلول  $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$  ذي التركيز ٩٪ ولا يسكب الراشح خلال الإبانة الأولى والثانية . فإذا ظهر عكر في الراشح (لا يظهر أحياناً إلا بعد ساعة أو ساعة ونصف) وجب غلي الراشح وترشيحه من جديد على ورقة الترشيح نفسها . وأفضل وسيلة هنا هي أن يعاد الراشح كله إلى الكأس الحاوي على الراسب حيث يسخن ثم يترك حتى اليوم التالي . تغسل ورقة الترشيح ويحفظ بها دون مسحها من القمع . أما ماء الغسل فيجمع في الكأس الحاوي على الراسب .

يغسل الراسب بعد نقله إلى ورقة الترشيح بمحلول مخفف من  $NH_3$  ويستمر الغسل حتى يعطى الكشف عن الأيونات  $Cl^-$  بواسطة محلول  $AgNO_3$  نتيجة سلبية . ويراعى أثناء هذا الغسل أن تستهلك أقل كمية ممكنة من الماء وألا تعصب دفعة جديدة من الماء على ورقة الترشيح قبل أن تكون الدفعة السابقة قد ترشحت تماماً . هذا ويجرى التفاعل مع  $AgNO_3$  بإضافة ١ ملل من محلول  $HNO_3$  ذي التركيز ٢ ع (لماذا؟) .

الترميد والحرق والتحميص : تلتصق أثناء التسخين على الراسب الناتج جسيمات الفحم التي تتكون من جراء الاحتراق غير الكامل لورقة الترشيع . ولهذا يصبح لون الراسب بعد التحميص أسود أو رمادياً ونحصل على نتائج أعلى مما هي عليه في الواقع . كما أن المحاولات الهادفة إلى حرق الكربون حرقاً كلياً بمعالجة الراسب بمحض النيتريك تسبب عادة في ضياع قسم من هذا الراسب . ولهذا تخرج ورقة الترشيع المجففة والحاوية على الراسب من القمع وتقلب رأساً على عقب فوق ورقة سوداء مصقولة ثم يضغط بلطف على الورقة بالأصابع فينفصل الراسب منها ويتساقط على الورقة السوداء . ويراعى أثناء ذلك عدم لمس الراسب بالأصابع ومنع تناثره على الطاولة ، وإلا فشل التحليل كلياً . وأخيراً يغطى الراسب المتساقط على الورقة بكأس جاف ونظيف .

تلف ورقة الترشيع مع ما تبقى عليها من الراسب على زجاجة نظيفة وتوضع في بوتقة تحميص حيث تبلل بمحلول من  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  تركيزه ٣٠٪ بشرط أن تشرب ورقة الترشيع كلها بالمحلول دون أن يبقى منه أى أثر في قعر البوتقة . تجفف ورقة الترشيع في البوتقة وتسخن ببطء حتى السواد . ومن ثم توضع البوتقة في فرن كهربائي . وهنا تؤكسد نترات الأمونيوم جسيمات الكربون أثناء التسخين حتى درجة أعلى من الدرجة ٢٤٠° م . ولهذا يصبح رماد ورقة الترشيع بعد معالجته بصورة جيدة أبيض تماماً . ولن تؤدي عادة معالجته مرة ثانية بنترات الأمونيوم إلا إلى ضياع قسم منه .

يجرى التفتيح الأولى لورقة الترشيع على مصباح غازي عند درجة أخفض من الدرجة ٢٤٠° م . وبعدها توضع البوتقة مع ورقة الترشيع المتفحمة في مكان ساخن في الفرن .

يستمر تحميص رماد ورقة الترشيع ٢٠ - ٣٠ دقيقة . وبعد ذلك تترك البوتقة لتبرد وتوضع على ورقة مصقولة ثم ينقل الراسب بحذر إلى البوتقة حيث يتجمع مع ورقة الترشيع الرمدة . أما الرامد الأبيض المتبقى على الورقة المصقولة ، فيجرف بريشة أو فرشاة ناعمة إلى البوتقة .

توضع البوتقة الحاوية على الراسب في البداية في أبرد مكان من الفرن . وتترك هناك مدة تتراوح بين نصف ساعة وساعة ثم تنقل إلى أسخن مكان فيه . ومن

الممكن وضع الراسب في فرن بارد ثم رفع درجة حرارة الفرن ببطء وذلك بواسطة مقاوم متغير ( rheostat ) . هذا ويتطلب تحميص الراسب تحميصاً نهائياً درجة حرارة أعلى من ١١٠٠° م .

وإذا حصلنا بعد التحميص ، وبالرغم من اتخاذ جميع الاحتياطات اللازمة ، على راسب من بيروفسفات المغنسيوم الأسود اللون ، فإن هذا الراسب يبلل بمحلول من نترات الأمونيوم تركيزه ٣٠٪ ثم يجفف ببطء عند درجة حرارة غير مرتفعة . وبعدئذ يحمص من جديد في فرن كهربائي حتى تثبت كتلته .

يتم حساب نتائج التحليل بالطريقة العادية مع الأخذ بعين الاعتبار أن كل مول واحد من  $Mg_2P_2O_7$  يحوى ٢ مول من Mg .

لاستيعاب مواد الباب الأول بشكل جيد يجب حل القسم الأكبر من المسائل الموجودة في الباب الثاني من الكتاب المقترح\* .

---

\* أ . ياروسلافيف « مجموعة مسائل وتعارين في الكيمياء التحليلية » .

## الباب الثاني

### معلومات أساسية حول التحليل الحجمي

#### بند ١ - مبدأ التحليل الحجمي ومقارنته بالتحليل الوزني

التحليل الحجمي طريقة في التحليل الكمي يتم بموجبها قياس الكتلة عن طريق قياس الحجم .

ويتلخص مبدأ التحليل الحجمي فيما يلي : يضاف تدريجياً إلى المحلول المخسر من وزنة المادة المراد تحليلها (أو إلى حجم معين من هذا المحلول ) محلول ذو تركيز معلوم بدقة وتستمر الإضافة إلى أن تنتهي المواد المعنية من التفاعل فيما بينها . عندئذ نحسب ، استناداً إلى القياس الدقيق لحجم الكاشف ، كمية العنصر المراد تقديره في عينة المادة المخلة .

وتسمى لحظة انتهاء التفاعل ، حيث تكون المواد المعنية قد تفاعلت كلياً فيما بينها ، بنقطة التكافؤ . ففي هذه اللحظة تكون كميات المواد المتفاعلة متكافئة تماماً فيما بينها .

شروط استخدام التفاعلات الكيميائية في التحليل الحجمي : كما هو الحال في الطريقة الوزنية ، فإنه لا يمكن استخدام أى تفاعل كيميائي كان في التقدير الحجمي . فالتفاعلات المستخدمة في الطريقة الحجمية يجب أن تلبى المتطلبات التالية :

١ - يجب أن يكون التفاعل لا عكوساً عملياً . وهذا الشرط أكثر أهمية في الطريقة الحجمية منه في الطريقة الوزنية نظراً لأن إزاحة توازن التفاعل عن طريق إضافة كمية زائدة من الكاشف أمر غير ممكن هنا .

٢ - يجب أن تكون لحظة انتهاء التفاعل (نقطة التكافؤ) واضحة بشكل جيد . ففى نقطة التكافؤ (لحظة انتهاء التفاعل) إما أن يتغير لون المواد المشتركة فى التفاعل أو يتغير لون المواد الغريبة - أى الدلائل - التى تضاف مسبقا بكميات صغيرة جدا إلى المحلول المدروس .

٣ - يجب أن يتم التفاعل بسرعة ، أى خلال لحظات عمليا .

٤ - يجب ألا يؤثر تغير الظروف الخارجية التى يجرى عندها التفاعل على سير هذا الأخير وعلى خواص المنتجات النهائية .

هذا ولإجراء التقدير بالطريقة الحجمية يجب توافر المواد التالية :

١ - محلول المعايرة (أو المحلول القياسى) وهو محلول ذو تركيز معلوم بدقة من مادة تتفاعل مع المادة المراد تقديرها .

وتسمى المادة التى يحضر منها محلول المعايرة بمادة المعايرة .

٢ - أدوات القياس التى يستعان بها لتحمين حجوم المواد المتفاعلة تعييناً دقيقاً . وهى السحاحة ( burette ) والماصة (أو الممصة pipette) .

والسحاحة أنبوب زجاجى مدرج بتدرجات من المليلتر وأعشار المليلتر . وهو مزود فى طرفه السفلى بصنبور أو بأية وسيلة إغلاق أخرى .

والماصة عادة هى أنبوب زجاجى ضيق ذو انتفاخ فى وسطه وتوجد فى طرفه العلوى علامة دائرية . أما الطرف السفلى منه فينتهى بفتحة ضيقة مسحوبة .

وعند إجراء التقدير تملأ السحاحة بمحلول واحد هو محلول المعايرة عادة ويوضع تحتها دورق يحتوى على المحلول المراد تقديره . ينقط السائل من السحاحة فى الدورق نقطة فنقطة إلى أن تسبب النقطة الفائضة الأولى حدوث تغير مميز فى المحلول الموجود فى الدورق . عندئذ يقرأ على السحاحة حجم المحلول المستهلك ويمرر الحساب اللازم .

وتسمى عملية إضافة محلول إلى آخر بغية تعيين تركيز أحدهما بعملية المعايرة ( titration ) .



وتستعمل الدوارق الحجمية ( volumetric flasks ) لتحضير محاليل ذات تركيز دقيق . وهى تتميز عن الدوارق العادية ذات القاعدة المسطحة بأنها ذات عنق طويل ضيق عليه علامة دائرية .

**المقارنة بين طريقة التحليل الحجمية والطريقة الوزنية :** تتلخص الاختلافات الأساسية لطريقة التحليل الكمي الحجمية عن الطريقة الوزنية فيما يلي :

١ - يستعاض عن قياس الكتلة أثناء العملية بقياس الحجم . أما الوزن على الموازين التحليلية ، فيخصص فقط لأخذ وزنة من المادة المراد تحليلها ولتحضير المحاليل اللازمة .

٢ - تجرى القياسات الكمية الدقيقة على المواد الأصلية وليس على منتجات التفاعل الكيميائي الذي تعتمد عليه عملية التقدير ، كما هو الحال في التحليل الوزني .

٣ - لا تضاف كمية زائدة من محلول إلى آخر ، وإنما تضاف كمية مكافئة له تماماً .

ومع ذلك ، فإنه بالرغم من الاختلافات الظاهرية الكبيرة في الأجهزة المستخدمة ووسائل العمل وغيرها ، لا يجوز وضع التحليل الحجمي على نقض مع التحليل الوزني ، نظراً لأن المبدأ الأساسي لهاتين الطريقتين واحد : فسواء كانت طريقة التحليل الكمي حجمية أم وزنية فإنها تعتمد على النسب القياسية الممثلة في قانون المكافئات . وينص هذا القانون على أن المواد تتفاعل فيما بينها بكميات تتناسب مع مكافئاتها الكيميائية .

**مزايا الطريقة الحجمية :** تلخص المزية الرئيسية للطريقة الحجمية في سرعة تنفيذ العملية ، نظراً لأن قياس الحجم يستغرق وقتاً أقل بكثير منه عند قياس الكتلة . والتحليل الحجمي يتلوه من العمليات الطويلة كالتجفيف والتحميص والحصول على كتلة ثابتة للرواسب .

فمثلاً ، يستغرق تقدير تركيز حمض الكبريتيك بالطريقة الوزنية حوالى ١٠ ساعات بغض النظر عن الزمن اللازم لاستقرار وتهضيم الراسب ، في حين أن هذا

الأمر يتم بالطريقة الحجمية خلال ١٥ - ٢٠ دقيقة . ولهذا تجري غالبية التحاليل في المخابير الكيميائية بالطريقة الحجمية .

وعلاوة على ذلك ، يمكن أن تستخدم في الطريقة الحجمية تفاعلات من أنواع مختلفة جداً كتفاعلات الأكسدة والاختزال وتفاعلات التعادل وتفاعلات تشكل المعقدات ، وذلك خلافاً للطريقة الوزنية التي يقتصر مجال تطبيقها في أغلب الحالات على عدد غير كبير نسبياً من التفاعلات التي ينجم عنها ظهور راسب ما . ومع ذلك فإن الطريقة الحجمية ، كالطريقة الوزنية ، تسمح باستخدام عدد من التفاعلات التحليلية التي يرافقها تشكل الرواسب .

أما دقة الطريقة الحجمية ، فبالرغم من أنها أقل من دقة الطريقة الوزنية إلا أنها تكفي تماماً للأغراض التكنيكية والعلمية على حد سواء .

**تصنيف طرائق التحليل الحجمية :** يقسم التحليل الحجمي تبعاً لنوع التفاعلات الكيميائية المستعملة إلى ثلاث طرائق أساسية :

١ - طريقة الأكسدة والاختزال ( oxidimetry ) وتعتمد على تفاعلات الأكسدة والاختزال ؛

٢ - طريقة التعادل ( neutralization ) وتستخدم فيها تفاعلات التعادل ؛

٣ - طريقة العرسيب وتشكل المعقدات ( precipitation and complex formation method ) وتعتمد على التفاعلات التي يرافقها ظهور راسب أو تشكل مركبات معقدة .

## بند ٢ - الحسابات في التحليل الحجمي .

تجري جميع الحسابات في التحليل الحجمي بالاعتماد على قانون المكافئات . فوقاً للمعطيات الحاصلة من جراء المعايرة يمكن حساب : (١) كمية المادة المراد تقديرها و (٢) تركيز هذه المادة في المحلول .

حساب كمية المادة المدروسة في المحلول المعايير : تعين أيونات الكلور بالطريقة الحجمية بواسطة التفاعل الكيميائي نفسه المستخدم في الطريقة الوزنية :



ومن الممكن تعيين كمية الكلور المشتركة في التفاعل من كمية الكاشف  $\text{AgNO}_3$  المستهلك حيث إن كل مكافئ من  $\text{AgNO}_3$  ( $E_{\text{AgNO}_3}$ ) يتفاعل مع مكافئ واحد من الكلور ( $E_{\text{Cl}}$ ) أما الكمية المستهلكة من  $\text{AgNO}_3$  ( $a$  بالجرامات) فقد تفاعلت مع كمية من الكلور ( $x$  بالجرامات) :

$\text{AgNO}_3$	$\text{Cl}$
170 g	35.5 g
$a$ g	$x$ g

مثال ١ : استهلك لترسب الكلور ١٠٠ ملل من محلول  $\text{AgNO}_3$  تركيزه ١ ع .  
احسب عدد الجرامات من الكلور الموجودة في المحلول المعايير .

من الواضح أن الـ ١٧٠ جراما من  $\text{AgNO}_3$  الموجودة في ١٠٠٠ ملل من محلول تركيزه ١ ع ترسب مكافئا جراميا واحدا أى ٣٥,٥ جرام من الكلور . أما الـ ١٠ ملل من محلول  $\text{AgNO}_3$  ذى التركيز ١ ع ، فترسب العدد المطلوب من جرامات الكلور :

محلول ١ ع من $\text{AgNO}_3$	$\text{Cl}$
1000 ml	35.5 g
10 ml	$x$ g

$$x = \frac{10 \times 35.5}{1000} = 0.355 \text{ g}$$

حساب تركيز المحلول المعايير : تجرى الحسابات عند تعيين التراكيز بالطريقة الحجمية بالاعتماد على القاعدة التالية :

يتناسب حجم المحلولين لمادتين مختلفتين تتفاعلان كلياً فيما بينهما تناسباً عكسياً مع عياريتي (normality) هذين المحلولين .

ومنه :

$$V_1 N_1 = V_2 N_2 \quad \text{أو} \quad \frac{V_1}{V_2} = \frac{N_2}{N_1}$$

حيث  $N_1$  - عيارية المحلول الأول ،

$N_2$  - عيارية المحلول الثاني ،

$V_1$  - حجم المحلول الأول ،

$V_2$  - حجم المحلول الثاني .

إذن ، فعندما يكون حجم المحلولين يتفاعلان كلياً فيما بينهما متساويين تكون عيارية هذين المحلولين واحدة أيضاً .

ولإيجاد مقدار من هذه المقادير الأربعة لا بد من معرفة المقادير الثلاثة الأخرى .

مثال ٢ : يراد تعيين عيارية محلول من  $\text{NaOH}$  نرمز لها بـ  $N_1$  . فلهذا حساب هذه العيارية لا بد من معرفة الحجمين  $V_1$  و  $V_2$  والتركيز  $N_2$  . لنأخذ حجماً معيناً ، وليكن ٢٠ ملل ( $V_1$ ) مثلاً ، من المحلول المدروس ونضعه في دورق مخروطي الشكل . نملأ السحاحة بمحلول من  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ذي تركيز معلوم بدقة وليكن مثلاً ٠,١ ع ( $N_2$ ) . ثم ننقط منه على المحلول المدروس إلى أن يتغير لون الدليل المضاف إلى المحلول . وبعد ذلك يقرأ على السحاحة الحجم المستهلك من محلول الحمض ( $V_2$ ) ويجرى الحساب البسيط حسب العلاقة السابقة .

ولنفرض أن هذا الحجم يساوى ٢٠ ملل . ففي هذه الحالة يتضح بناء على القانون المذكور أعلاه أن  $N_{\text{NaOH}} = N_{\text{H}_2\text{SO}_4}$  .

لنفرض أن حجم  $\text{H}_2\text{SO}_4$  في حالة أخرى يساوى ٤٠ ملل . عندئذ نعوض في العلاقة  $\frac{V_1}{V_2} = \frac{N_2}{N_1}$  عن المقادير المعلومة ، فنحصل على ما يلي :

$$\frac{20}{40} = \frac{0.1}{N_1} \quad N_1 = \frac{40 \times 0.1}{20} = 0.2 \text{ n}$$

وأخيراً ، لنفرض في حالة ثالثة أنه استهلك في عملية المعايرة ١٠ ملل من محلول  $H_2SO_4$  تركيزه ٠,١ ع . فهنا يكون حجم ( ٢٠ ملل ) محلول المادة القلوية ذى التركيز المجهول أكبر بمرتين من الحجم المستهلك من محلول الحمض ذى التركيز ٠,١ ع . إذن ، فعيارية  $NaOH$  أقل بمرتين من عيارية  $H_2SO_4$  :

$$\frac{20}{10} = \frac{0.1}{N_1} \quad N_1 = \frac{10 \times 0.1}{20} = 0.05 \text{ n}$$

### بند ٣ - قياس الحجم

يقوم التحليل الحجمى على القياس الدقيق لحجوم محاليل المواد المتفاعلة فيما بينها .

وفي النظام الدولى للوحدات (SI) يؤخذ المتر المكعب ( $m^3$ ) كوحدة للحجوم .

ولكن الأجسام السائلة والمتفتتة ليس لها (في ظروف الجاذبية الأرضية) شكل ما خاص بها ذو أبعاد فراغية معينة ، وإنما تأخذ شكل الوعاء الذى توجد فيه . ولهذا تستعمل في قياس حجومات السوائل أوعية ذات سعة معينة تسمى بالأوعية الحجمية .

ويقوم استحداث وحدة السعة ، خلافاً لوحدة الحجم (والوحدتان هما مقداران مشتقان) على اعتماد وحدة أساسية هى وحدة الكتلة - الكيلو جرام - وليست وحدة الطول - المتر - وهذا ، بدوره ، أمر هام نظراً لأن الكتلة يمكن قياسها بدقة أكبر بكثير منها عند قياس الطول .

لا تتوفر في النظام SI وحدة للسعة . أما وحدة السعة في النظام المترى والتحليل الحجمى ، فهى اللتر . ويعرف اللتر بأنه الحجم الذى تشغله كتلة من الماء النقي تبلغ ١ كيلو جرام عند درجة الحرارة التى تكون كثافة الماء فيها أعظمية ( $4^\circ C \approx 3.98^\circ C$ ) وتحت الضغط الجوى العادى . وبعبارة أخرى ، فاللتر هو حجم كيلو جرام واحد من الماء يوزن على الميزان ذى العائق في الفراغ وعند الدرجة  $3.98^\circ C$  . والمليتر هو جزء من ألف من اللتر . هذا ويستخدم الزئبق

الذى تساوى كثافته النسبية ١٣,٥٩٦٨ فى استحداث وقياس السعات الصغيرة جدا .

وعمليا ، يمكن اعتبار اللتر الواحد مساويا ديسمترا مكعبا واحدا .

وبما أن تعيين سعة الأوعية الحجمية فى المخابر لا يتم فى الفراغ وعند الدرجة +٣,٩٨°م وإنما يتم فى ظروف المخبر العادية لذا فانه لتعيين سعة وعاء حجمى توافق ١ لتر لا يوزن ١ كجم من الماء وإنما توزن عادة كمية أقل من ذلك بكثير .

وعند تعيين سعة الأوعية عن طريق وزن الماء فيها تدخل التصحيحات الثلاثة التالية :

التصحيح الأول ويتعلق بالمعامل الحرارى لتدد الماء ؛

التصحيح الثانى ويتعلق بالمعامل الحرارى لتدد الزجاج ؛

التصحيح الثالث ويتعلق بالوزن فى الهواء .

التصحيح المطبق بالمعامل الحرارى لتدد الماء : كما هو معلوم من التزياء ، فإن جميع الأجسام تتمدد أثناء التسخين ، وبالتالي ، فإن حجم كمية واحدة من السائل يختلف من درجة إلى أخرى . ولهذا تحل كتلة من الماء تساوى ١ كجم حتما قدره ١ لتر عند الدرجة +٣,٩٨°م فقط .

يبد أن درجة حرارة هواء المخبر ليست +٣,٩٨° بل هى عادة حوالى +٢٠°م . لنفرض أننا وضعنا فى دورق ذى عنق ضيق وعند الدرجة +٣,٩٨°م كتلة من الماء تساوى ١ كجم (١٠٠٠ جرام) تماما ثم أشرنا بعلامة إلى مستوى الماء فى الدورق . فبناء على التعريف المذكور أعلاه تكون سعة الدورق المملوء حتى هذه العلامة مساوية ١ لتر تماما . لننتقل الآن هذا الدورق إلى المخبر حيث درجة حرارة الهواء تساوى +٢٠°م . فالماء يسخن عندئذ ثم تتمدد ويرتفع إلى مستوى ما نرمز إليه بعلامة ثانية . ومن الواضح أن سعة الدورق المملوء حتى هذه العلامة لا تساوى ١ لتر بل هى أكبر من ذلك بمقدار يعادل الحجم المصنوع بين العلامتين الأولى والثانية .

ينتج من ذلك ، أنه لتعيين سعة لتر واحد فى وعاء حجمى عند درجة حرارة غير الدرجة +٣,٩٨°م يجب أن تأخذ دوما كتلة من الماء أقل من ١٠٠٠ جرام بعدد من الجرامات يساوى  $1000p - 1000$  (حيث  $p$  كثافة الماء عند درجة الحرارة المعنية) .

التصحيح المطبق لتمدد الزجاج : لن نحصل ، بالرغم من إجراء تصحيح يتعلق بدرجة حرارة الماء ، على حجم يساوى بالذلة ١ لتر نظرا لأنه عند تغير درجة الحرارة لا يتمدد الماء فحسب ، بل يتمدد الزجاج أيضا . وبالتالي يزداد حجم الدورق . وهذا الأزدیاد فى الحجم يساوى :

$$V (\epsilon_2 - \epsilon_1) \times 0.000026$$

حيث ٧ - حجم الدورق ،

( $\epsilon_1 - \epsilon_2$ ) - الفرق بين درجتي الحرارة ،

0.000026 - معامل التمدد الحجمي للزجاج .

**التصحيح للمتلقي بالوزن في الهواء :** إن الحصول على حجم يساوى ١ لتر عن طريق وزن الماء يتطلب في النهاية إدخال تصحيح ثالث يتعلق بالوزن في الهواء .

ينص قانون أرخميدس على أن الجسم المغمور في وسط ما يفقد من وزنه ما يعادل وزن حجم الوسط المزاح من قبل هذا الجسم . ولهذا ، فإن كتلة الجسم المعينة عن طريق الوزن في الهواء تكون أقل من الكتلة الحقيقية . وهكذا يتضح أن كتلة لتر واحد من الماء أقل من كتلته الحقيقية (١ كجم) بمقدار ١,٢١ جم ° .

تحتل السنجات المصنوعة من النحاس الأصفر والتي توازن لترا ولحدا من الماء حجما أقل ينسج مرات من هذا الحجم . ولهذا تكون كتلتها المائية بالوزن في الهواء أقل من الكتلة الحقيقية بـ ١,٢١ : ٩ = ٠,١٣ جم فقط .

إذن يرتكب خطأ كبير جدا في تعيين الكتلة لدى وزن كيلوجرام واحد من الماء بالسنجات النحاسية في الظروف العادية . ويبادل هذا الخطأ : ١,٢١ - ٠,١٣ = ١,٠٨ جم .

تسمى عملية الوزن التي تأخذ بعين الاعتبار تأثير الهواء بالوزن المطلق . وهي تطبق في جميع القياسات الدقيقة للكتلة .

ومن الواضح أن التصحيح للمتلقي بتأثير الهواء يقلل كليا صغر حجم الأجسام الموزونة وقل الفرق بين كتلة كل من الجسم للوزن والسنجات . ولهذا يعمل هذا التصحيح في التحليل الوزني حيث يتطلب الأمر وزن أجسام ذات حجم صغير جدا .

**التصحيح الإجمالي لدى تعيين الحجم بطريقة الوزن :** إن أهم تصحيحين بين التصحيحات الثلاثة الآتية الذكر هما التصحيح الأول والثالث . لنحسب تقريباً مجموع قيمتي هذين التصحيحين لدى تعيين حجم قدره ١ لتر عند الدرجة ٢٠°م ، على أن نهمل التصحيح الخاص بتمدد زجاج الوعاء لكونه شبيهاً جليداً .

تعادل كتلة ١ لتر من الماء عند الدرجة ٣,٩٨°م ١٠٠٠ جرام ، وهي تساوي ٩٩٨,٢٣ جرام عند الدرجة ٢٠°م . إذن ، عند الدرجة ٢٠°م تكون الكمية اللازم وزنها من الماء ليست ١٠٠٠ جرام وإنما أقل من ذلك بـ ١,٧٧ - ٩٩٨,٢٣ = ١,٧٧ جرام . وعلاوة على التصحيح للمتلقي بدرجة الحرارة ، يجب أن نطرح من القيمة ١٠٠٠ جرام التصحيح المنسوب أعلاه ، والمتعلق بالوزن في الهواء بواسطة السنجات النحاسية (١,٠٨ جم) . عندئذ يصبح التصحيح الإجمالي مساوياً ١,٧٧ + ١,٠٨ = ٢,٨٥ جم . ولهذا ، فإن الوزن اللازم من الماء للحصول على حجم قدره ١ لتر عند الدرجة ٢٠°م هو ١٠٠٠ - ٢,٨٥ = ٩٩٧,١٥ جم وليس ١ كجم . وفي حال إجراء حساب أكثر دقة مع الأخذ بعين الاعتبار التصحيح للمتلقي بتمدد الزجاج ، فإن هذه القيمة تصبح مساوية ٩٩٧,١٧ جم .

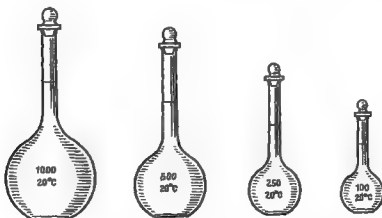
• يعادل وزن لتر واحد من الهواء المزاح بالماء ١١,٨٧ ميلي نيوتن . وهذا يوافق كتلة قدرها ١,٢١ جم .

**الأخطاء المرتكبة أثناء قياس الحجم :** يجب أن نتذكر أثناء قياس الحجم القاعدة العامة في القياسات وهي أنه كلما صغرت القيمة المقاسة ازداد الخطأ النسبي مع الخطأ المطلق نفسه .

فمثلاً ، يعادل الخطأ المطلق البالغ ١ ملل لدى قياس حجم قدره ١٠٠٠ ملل حوالى ٠,١٪ وهو يبلغ ١٪ عند قياس حجم قدره ١٠٠ ملل ويصل هذا الخطأ إلى ١٠٪ عند قياس حجم قدره ١٠ ملل . ففي هذه الحالة الأخيرة يؤدي عدم الدقة في قياس الحجم ولو بفارق نقطة واحدة (إذا فرضنا أن حجم النقطة يساوى ٠,٠٥ ملل) إلى خطأ قدره ٠,٥٪ . ومن هنا تنتج القاعدة العامة : لا يجوز قياس الحجم الصغيرة بأوعية حجمية كبيرة .

#### بند ٤ - الأوعية الحجمية

**الدوارق الحجمية :** أوعية زجاجية (شكل ٤٩) كروية أو كمثرية الشكل ذات قعر مسطح . ولها عنق ضيق وطويل ، عليه علامة تشير إلى المستوى الذى بنى أن يصل إليه الماء كى يصبح حجمه مساويا للحجم المسجل على الدورق . وأكثر هذه الدوارق استعمالا هي الدوارق ذات الحجم ١٠٠٠ ملل و ٥٠٠ ملل و ٢٥٠ ملل و ١٠٠ ملل .



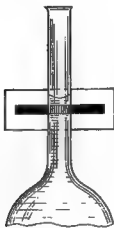
شكل ٤٩ . الدوارق الحجمية



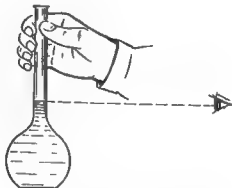
يرمز إلى الحجم بالمليترات ، ويسمى عندئذ بالحجم المسجل أو الحجم الاسمي (الظاهري) . ويسجل تحته الرقم « 20°C » الذى يدل على أن حجم الدورق المعنى يساوى تماماً الحجم المسجل عليه عند الدرجة ٢٠° م فقط .

طريقة الحصول على الحجم المطلوب من السائل فى الدورق : عند صب السائل فى الدوارق الحجمية لا بد من أن تراعى الشروط الثلاثة التالية :

١ - يمسك الدورق من عنقه فقط وفى قسمه الواقع فوق العلامة وذلك كي لا تتغير درجة حرارة المحلول والدورق نفسه أيضا .



شكل ٥١ . مشاهدة هلال السائل أمام شاشة ذات خط أسود عريض



شكل ٥٠ . مراقبة الوضع الصحيح لـهلال السائل

- ٢ - يصب المحلول فى الدورق حتى العلامة الموجودة على عنق الدورق وبشرط أن تلامس العلامة القسم السفلى من هلال (meniscus) سطح السائل .
- ٣ - للتأكد من صحة القياس يمسك الدورق بحيث تقع العلامة فى مستوى العين (شكل ٥٠) .

ولتطابق هلال السائل مع العلامة الكائنة على عنق الدورق الحجمى يستعان فى جميع الحالات بورقة بيضاء عليها خط أسود عرضه ٨ ملم (شكل ٥١) . وتثبت هذه الورقة على الجدار الخلفى للدورق بحيث ينخفض الخط الأسود عن العلامة

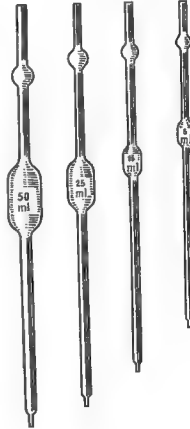
بمقدار ٥-٦ ملم . عندئذ يبدو الهلال أسود ويصبح أكثر وضوحاً . ومن الممكن أيضاً أن يلف عنق الدورق بقطعة قصيرة من أنبوب مطاطي مفتوحة من الأمام (شكل ٥٢) . ففي هذه الحالة يظهر الهلال نيراً وواضحاً أمام خلفية مظلمة .



شكل ٥٢ . قراءة التدرج على السحاحة بواسطة قطعة من المطاط (السائل شفاف) . تقرأ التدرجية للملاسة للقسم السفلي من الهلال

تستعمل الدوارق الحجمية فقط لقياس الحجم وفي تحضير محاليل ذات تركيز دقيق ولا يسمح بحفظ المحاليل فيها فترة طويلة كما لا يجوز تسخينها أو إجراء أى تفاعل فيها نظراً لأن زجاج جدران الدورق يترشح عندئذ .

المصاصات : تستخدم المصاصات لأخذ أحجام صغيرة من المحاليل . وهى عبارة عن أنبوب زجاجي ضيق ينتهى بفتحة مسحوبة وله انتفاخ في وسطه (شكل ٥٣) . ولقياس السائل المسكوب قياساً دقيقاً تستخدم ماصات ذات علامة واحدة فقط . فإذا ملئت هذه الماصة حتى العلامة تماماً ثم أفرغ منها السائل ، فإن حجم السائل الناتج يساوى الحجم المبين على الماصة . وأكثر المصاصات استخداماً هى المصاصات ذات الحجم ١٠ و ٢٠ و ٢٥ و ٥٠ ملل . ونادراً ما تستخدم ماصات أكبر أو أصغر حجماً من ذلك . وهناك ماصات تحتوي على انتفاخ كروي فوق



شكل ٥٣ . المصاصات

العلامة وهى مريضة جدا نظراً لأن هذا الانتفاخ يمنع وصول السائل إلى الفم أثناء ملء الماصة .

وعلاوة على الماصات المذكورة أعلاه تستعمل أحيانا ماصات حجمية اسطوانية الشكل وتكون مدرجة بالمليترات وأعشار المليترات . وهناك ماصات صغيرة سعتها ١-٢ ملل ومصنوعة من أنابيب زجاجية ضيقة . وهى مدرجة بأعشار المليتر وأجزاء من مئة من المليتر وتسمى بالماصات الميكروية .

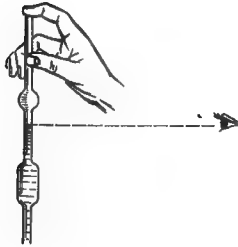
قواعد التعامل بالماصات : إن الهجوم المأخوذة بواسطة الماصات ليست كبيرة نسبياً . ولهذا فإن الأخطاء المرتكبة عند قياس الحجم بها قد تبلغ قياً كبيرة جداً تؤدي إلى الحصول على نتائج غير صحيحة .

وعند قياس الحجم بالماصات  
لا بد من اتباع القواعد التالية :

١- لا يجوز استعمال سوى ماصة نظيفة جداً .

٢- عند شفط هواء الماصة بواسطة الفم يجب أن تبقى فتحة الماصة السفلى مغمورة بالسائل طيلة الوقت .

٣- بعد ملء الماصة بالسائل إلى ما فوق العلامة تسحب بسرعة من الفم ويقلل طرفها العلوى بالسبابة (شكل ٥٤) .



شكل ٥٤ . وضع الماصة في اليد عند تثبيت هلال السائل

٤- تمسك الماصة بحيث تقع العلامة في محاذاة العين ويخفف ضغط الأصبع قليلاً على فتحة الماصة بحيث ينقط السائل في وعاء موجود تحت الماصة إلى أن يصل مستوى السائل إلى العلامة . وبعد ذلك يوقف سيل السائل بزيادة الضغط على فتحة الماصة بالأصبع .

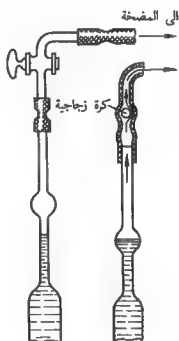
٥- يدخل الطرف السفلى للماصة في الوعاء المراد تفريغ السائل فيه ويخفف ضغط الأصبع بحيث ينخفض ببطء مستوى السائل في الماصة . ولا يجوز أبداً رفع الأصبع نهائياً عن الفتحة نظراً لأنه عندما ينساب السائل بسرعة فإن قسماً كبيراً منه يبقى عالقاً على جدران الماصة . ولهذا يجب أن يفرغ السائل من الماصة خلال فترة لا تقل عن ٣٠ ثانية .

٦- بعد أن ينسكب السائل كله يرفع الأصبع ويمس طرف الماصة بالسطح الداخلي لجدار الدورق ثم يبدأ بالعد مهلاً : « واحد وعشرون ، اثنان وعشرون .. حتى الثلاثين . وبعدها تسحب الماصة من الدورق . هذا ويتم تعيير (تدريج) الماصة على أساس انسياب السائل منها بحرية ، ولهذا لا يجوز أبداً أن تفرغ نهاية الماصة من قطرة السائل المتبقية عليها من جراء القوى الشعرية سواء بالنفخ أو التدفئة باليد أو أية وسيلة أخرى .

٧- يجب فحص الماصة فحصاً دقيقاً ، فإذا تبين عندئذ أنه قد بقيت على جدرانها الداخلية ولو قطرة واحدة من المحلول وجب إعادة العملية من جديد على أن تغسل الماصة سلفاً بسائل الغسل . فعدم التقيد بذلك يجعل العمل التحليلي الحاسم كله أمراً لا فائدة منه نظراً لأن كل قطرة (٠,٠٤ ملل) تشكل ٠,٢٪ من حجم الماصة (وهو عادة ٢٠ ملل) .

هذا وتشطف الماصة بالماء ثم تغطى فتحتها العلوية بلفافة من الورق وذلك قبل وضعها في خزانة الأدوات الزجاجية .

تجهيز الماصة بوسائل إضافية (شكل ٥٥) : يعتمد أحياناً لتسهيل ملء الماصة بالسائل وتفريغه منه إلى ربط فتحة الماصة العلوية عن طريق أنبوب مطاطي



شكل ٥٥ . الأدوات المستخدمة لفتح الماصة

بصنوبر زجاجي خفيف ذى نهايتين السفلى منها قصيرة والعليا مثنية بزاوية قائمة .  
ومن الممكن أن يستعاض عن الصنوبر الزجاجي بقطعة من أنبوب مطاطي لين  
طولها حوالى ١٠ سم وتوجد فى داخلها كرة زجاجية قطرها أكبر بقليل من قطر  
الأنبوب . فبإبعاد المطاط عن الكرة بأصبعين (الإبهام والسبابة ) يمكن استخدام  
هذه الوسيلة بمثابة الصنوبر .

شفط السوائل الطيارة والسامة : لا حاجة بتاتا لاستخدام وسائل إضافية أثناء  
التعامل بالمحاليل العادية . فبدونها يقوم المحلل الكيميائى الماهر بعمله بسرعة أكبر .  
إلا أن هذه الوسائل ضرورية جداً أثناء التعامل بالوسائل الكاوية والسامة

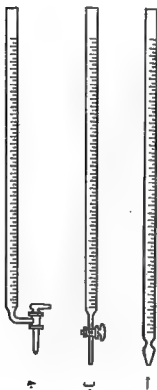
(كمحلول المنشادر والأحماض  
والقلويات المركزة والمحاليل التى ينطلق  
منها الكلور والبروم وغيرها ) التى  
لا يجوز أبداً شفطها بالفم . ففى هذه  
الحالة ينبغى تجهيز الماصة بإحدى  
الوسيلتين المذكورتين أعلاه .

يوصل الصنوبر الزجاجى بالمضخة  
المائية ويتابع العمل على النحو التالى :

١- بعد غلق الصنوبر توصل الماصة  
بواسطة أنبوب مطاطى طويل  
بالمضخة التى يمرى فيها تيار  
ضعيف من الماء .

٢- يغمر طرف الماصة فى السائل المراد  
شفطه ويفتح الصنوبر الزجاجى  
ببطء إلى أن ينطبق القسم السفلى  
من هلال السائل على العلامة .

٣- يقفل الصنوبر وتفصل الماصة عن  
المضخة .



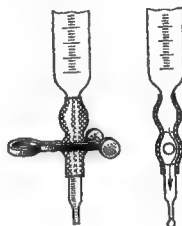
شكل ٥٦ . السحاحات :

أ- سحاحة ذات نهاية على شكل حبة الزيتون ،

ب- سحاحة ذات صنوبر مستقيم ، ج- سحاحة  
ذات صنوبر جانبي

٤ - يفتح صنبور الماصة قليلاً فيبدأ السائل بالسقوط في دورق المعايرة . هذا ويمكن استعمال إجاصة من المطاط بدلاً من المضخة المائية .

**السحاحات :** السحاحة أنبوب زجاجي طويل (شكل ٥٦) مدرج على طوله بالمليترات وأجزاء المليلتر . ويزود طرفه السفلي بصنبور من الزجاج (الشكل ٥٦ ، ب و جـ) وأحياناً تكون نهاية السحاحة مسحوبة على شكل حبة الزيتون (الشكل ٥٦ ، أ) حيث يلبس عليها أنبوب من المطاط . ويمكن الضغط على المنطقة الفارغة من الأنبوب المطاطي بكفاشة معدنية ذات نابض أو مسمار لولبي أو بكرة زجاجية توضع داخل الأنبوب (شكل ٥٧) . وأكثر السحاحات استعمالاً هي السحاحات ذات الحجم ٢٥ ملل أو ٥٠ ملل . وتدرج السحاحات ذات الحجم ١٠٠ ملل بتدرجات تعادل ٠,٢ ملل . أما السحاحات ذات الحجم الأقل من ١٠ ملل (السحاحات الميكروية) فتقسم إلى تدرجات بأجزاء من مئة من المليلتر وتزود بوسيلة خاصة للثبات بالمحلول .



شكل ٥٧ . كاشات لغلق السحاحات

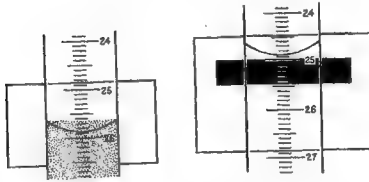
طريقة القراءة على السحاحة : يشار إلى التدرجات الموافقة لمختلف أجزاء المليلتر بخطوط مختلفة الطول . ولا ترقم سوى التدرجات الكبيرة الموافقة للمليترات حيث تسجل غالباً الأرقام الزوجية فقط . وعند القراءة تقدر المسافة بين التدرجات الصغيرة بالعين المجردة . ففي حالة المحاليل الشفافة يقرأ التدرج الملامس لتقعر السائل (شكل ٥٨) . أما قياس حجوم المحاليل الملونة العاتمة ، فيحسب من التدرج الملامس لحافة السائل العلوية التي تظهر بوضوح في الضوء المنعكس أمام شاشة بيضاء (شكل ٥٩) . هذا وتدهن السحاحة بمحلول مبيض من الجير أو المنيوم (أكسيد الرصاص الأحمر minium) وذلك كي تظهر التدرجات عليها بوضوح أكثر .

وبالإضافة إلى السحاحات المذكورة أعلاه ، هناك نوع آخر منها يسمى بالسحاحات الأوتوماتية . وهي مزودة في داخلها بأنبوب شعري تنساب فيه الكمية

الفائضة من السائل ، الأمر الذى يجعل لزال السائل يستقر أوتوماتياً عند مستوى فتحة الأنبوب . وهذا المستوى يوافق تدريجية الصفر على السحاحة .

قواعد استعمال السحاحات : يجب عند استعمال السحاحة التقيد بالقواعد التالية :

١ - يجب أن تكون السحاحة المراد استعمالها نظيفة تماماً .



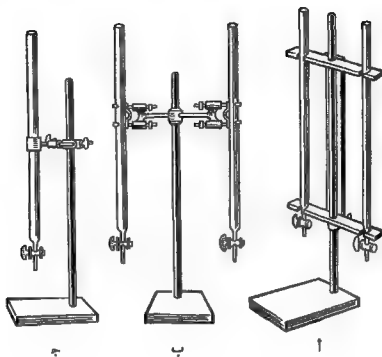
شكل ٥٨ . قراءة التدريج على السحاحة بواسطة شاشة بيضاء عليها خط عريض أسود . السحاحة مملوءة بسائل شفاف . الحجم الناتج : ٢٤,٨٥ ملل

شكل ٥٩ . تعيين حجم حلول غير شفاف في السحاحة . يقع مصدر الضوء خلف المشاهد . الحجم الناتج : ٢٥,٦٣ ملل

٢ - تثبت السحاحة على حامل حديدى بواسطة كلاب معدنى أو ماسك خاص (شكل ٦٠) بشرط أن تكون في وضع عمودى تماماً . ويفضل في حال استعمال السحاحات باستمرار في المختبر أن تثبت بكلاليب خشبية زوجية (شكل ٦٠ ، أ) .

٣ - لا بد ، قبل كل معايرة ، من أن تملأ السحاحة بالحلول حتى تدريجية الصفر .

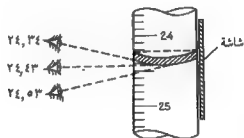
٤ - يقوم المحلل الكيميائى نفسه بتثبيت مستوى السائل عند تدريجية الصفر وحساب كمية السائل المستهلكة في المعايرة ويجب أن تتبع في تنفيذ هاتين العمليتين طريقة واحدة .



شكل ٦٠. تثبيت السحاحة :

أ- في ماسك خشبي ، ب ، ج- بواسطة كلابات معدنية

شكل ٦١ : قراءة التدرج على السحاحة  
تجاء لوضع عين المشاهد



٥- عند القراءة يجب أن تكون عين الناظر في مستوى هلال السائل تماماً (شكل ٦١) .

٦- قبل البدء بالمعايرة يجب التأكد من عدم وجود فقاعات من الهواء في استبطالة السحاحة (أو ما يسمى بأنف السحاحة) الواقعة تحت الصنبور . ولا بد من إزالة هذه الفقاعات في حال وجودها ، وإلا أدى ذلك إلى ارتكاب خطأ فادح في عملية المعايرة .



٧- ينقط السائل من السحاحة أثناء المعايرة ببطء ولا يجوز أن يتدفق على شكل تيار مستمر .

٨- عند استخدام سحاحة جديدة أو سحاحة تم إصلاحها ولم تستعمل بعد ، فإنه يجب تعيين حجم النقطة التي تخرج منها . فلتحقيق ذلك تملأ السحاحة بالماء حتى التدريجية صفر وتنقط منها ببطء في الكأس ١٠٠ نقطة ثم يقرأ الحجم في السحاحة . بتقسيم نتيجة القراءة على ١٠٠ نحصل على حجم النقطة الواحدة .



الاسطوانات المدرجة graduated cylinders : تستخدم الاسطوانات المدرجة لقياس أحجام المحاليل بصورة تقريبية . ولا بد عند استعمال هذه الاسطوانات من الأخذ بعين الاعتبار أن الدقة المطلقة للقياس تتعلق بقطر الاسطوانة : فكلما ازداد هذا القطر انخفضت دقة القياس . ولهذا فإنه عندما يكون الخطأ المطلق واحداً أثناء قياس أحجام مختلفة باسطوانة واحدة فإن الخطأ النسبي يزداد كلما صغر الحجم المراد قياسه . ويتبع من ذلك أنه لا يجوز قياس أحجام صغيرة في اسطوانات كبيرة .

وثمة اسطوانات مريحة جداً في العمل المخبري (شكل ٦٢) تكون مدرجة على أساس ملتها (من الأسفل إلى الأعلى) وتفرغها (من الأعلى إلى الأسفل) في آن واحد .

الأقفاص المدرجة : تختلف الأقفاص المدرجة عن الاسطوانات بشكلها المخروطي مما يجعلها أخفض منها وبالتالي أكثر ثباتاً . ولما كان قطر القدر المدرج يزداد من الأسفل إلى الأعلى (فهو يدرج على أساس ملته فقط) ، لذا فإن الخطأ النسبي المرتكب لدى قياس أحجام مختلفة به هو واحد تقريباً .

شكل ٦٢ . اسطوانة عجيبة مدرجة بتدرجين : الأول (التدرج الأيسر) على أساس تفرغها من المحلول ، والثاني (التدرج الأيمن) على أساس ملتها بالمحلول

## بند ٥ - غسل الأوعية الحجمية

إن نظافة الأوعية الحجمية شرط ضرورى فى العمل التحليلى . فلا فائدة من إجراء التحليل فى أوعية غير نظيفة تماما نظراً لأن ذلك يؤدى إلى الحصول على نتائج غير صحيحة ويحث إعادة العمل من جديد .

ولمعرفة ما إذا كان الوعاء نظيفاً إلى حد كافٍ يجب أن يسمح من الخارج حتى الجفاف ويملاً بالماء ثم يسكب الماء منه ببطء . فإذا بقيت على جدران الوعاء ولو نقطة واحدة من الماء وجب غسل الوعاء من جديد . ويجب أن يكون سطح السائل فى الجزء الضيق من الوعاء التنظيف مقر بشكل كروى تماماً .

وإذا ظهر أن سطح السائل المراد قياسه غير كروى تماماً ، وجب وقف العمل وغسل الوعاء من جديد .

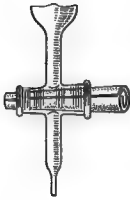
وتجدر العناية بنظافة عنق الدورق الحجمى وبخاصة القسم منه الواقع بجوار العلامة . وفى السحاحة يجب أن تنظف جيداً المنطقة الواقعة بين فتحها العلوية ونهاية التدرج . هذا ويتم غسل الدورق الحجمية بالطرائق العادية بواسطة الفرشاة ومخاليط الغسل كما هو مبين على الصفحة ٨٤ .

**غسل السحاحات :** إن غسل السحاحات عملية مرهقة . فى البداية يجب مسح السحاحة من الخارج بمنشفة جافة ثم يسحب الصنبور منها . وإذا وجدت داخل بيت الصنبور بقايا من الشمع وجب إزالتها بقطعة قماش جافة وجدائل من ورقة ترشيح . أما إذا كانت كمية الشمع كبيرة ، فيجب غمس الصنبور فى البترين وذلك فى غرفة لا توجد فيها نار مكشوفة . ويجب ألا يسمح للفازلين بالوصول إلى أنبوب السحاحة من الصنبور وإلا كان من الصعب جداً إزالته بعد ذلك . فبعد أن يسمح الصنبور يجب أن يعاد إلى مكانه ، دون تشجيعه ، ثم يثبت بمخلقة من المطاط لمنعه من السقوط أثناء غسل السحاحة .

وتستعمل فى غسل السحاحات فرشاة خاصة ذات ذراع طويل . فإذا كان هذا الذراع سلكاً معدنياً وجب تليسه بأنبوب ضيق من المطاط وإلا فإن السلك المعدنى سيخدش جدران السحاحة .

تَمَلأ السحاحة بواسطة القمع بمحلول الغسل . وبعد مرور ٥ - ١٠ دقائق يفتح الصنبور وتفرغ السحاحة من المحلول ( لا يجوز سكبه في حوض الغسيل ) ثم تدخل الفرشاة في السحاحة حيث تسمح الجدران بها مسحاً جيداً . وبعد ذلك تَمَلأ السحاحة بالماء مع بقاء الفرشاة فيها وتنظف مدة ٥ - ١٠ دقائق أخرى على أن يتم تبديل الماء أثناء ذلك عدة مرات . بعدئذ تسحب الفرشاة وتُشطف السحاحة بالماء العادى أولاً ثم بالماء المقطر . وأخيراً تسمح السحاحة من الخارج بالمنشفة وتثبت على حامل حديدى وتَمَلأ بالماء المقطر ثم يفتح الصنبور قليلاً فينسكب الماء من السحاحة ويتجمع في الوعاء الموضوع تحتها . فإذا لم تظهر بعد ذلك قطرات من الماء على جدران السحاحة الداخلية ، اعتبرت السحاحة نظيفة إلى حد كاف . أما عندما تبقى على الجدران قطرات من الماء أو يقع غير مبللة ، فإنه يجب إعادة عملية الغسل من جديد .

تغلق السحاحة النظيفة بسدادة (مع بقائها على الحامل) ثم يسحب الصنبور منها ، ويسمح لبقايا الماء بأن تسيل من على الجدران .



شكل ٦٣ . تنظيف بيت الصنبور بواسطة لفافة من ورقة ترشيع

وبعد أن يسيل الماء يسمح بيت الصنبور بورقة ترشيع ملفوفة على شكل أنبوب (شكل ٦٣) ثم تبدل الورقة بورقة ترشيع جافة أخرى وتكرر هذه العملية إلى أن تبقى الورقة جافة بعد إخراجها من بيت الصنبور . أما الصنبور نفسه ، فيجفف جيداً بورقة ترشيع ثم يطلّى بطبقة رقيقة من الفازلين مع مراعاة عدم طلاء المنطقة الواقعة بجوار فتحة الصنبور . وبعد ذلك تسحب الورقة من بيت الصنبور ويعاد الصنبور إلى مكانه . فهذه الطريقة تكون السحاحة جاهزة للاستعمال .

وهناك طريقة أخرى لغسل السحاحات تعطى نتائج جيدة جداً . فبموجب هذه الطريقة تثبت السحاحة على حامل حديدى وتَمَلأ بمحلول مشبع من برمنجنات البوتاسيوم ثم يفتح الصنبور قليلاً فيتساقط المحلول في الوعاء المعد لذلك

بمعدل نقطة أو نقطتين في الدقيقة . وتترك السحاحة بهذا الشكل طيلة الليل . وفي اليوم التالي يكون القسم الأكبر من المحلول قد انصب من السحاحة وتغطت جدرانها بطبقة من ثاني أكسيد المنجنيز . فإذا غسلت هذه الطبقة بمحلول حمضي لمادة مختزلة ما (كالأكسالات مثلاً) فإن الجدران تصبح عندئذ نظيفة تماماً .

**غسل الماصات :** في البداية تغسل الماصة جيداً من الخارج والداخل تحت تيار من الماء العادى ثم تغمر لفترة ٥ - ١٠ دقائق في سائل الغسل الموجود في أسطوانة ( يجب أن يكون ثلثا الماصة على الأقل مغموراً في السائل ) . وتوضع في قعر الأسطوانة قطعة من القطن الزجاجي لحماية أنف (الطرف السفلى) الماصة من التكرس . ترفع الماصة من الأسطوانة وتغسل بالماء العادى ثم تعاد من جديد إلى الأسطوانة بحيث يكون الآن قسمها العلوى مغموراً في سائل الغسل . وأخيراً تغسل الماصة وتسلط بالماء المقطر . فإذا بقيت بعد ذلك على جدران الماصة انداخلية قطرات من الماء وجب إعادة الغسل من جديد . أما الماصات التي لم تنظف جيداً بعد هذه العملية ، فتترك مغمورة في سائل الغسل لليوم التالي .

ولتنظيف جدران الماصة الداخلية بالحلك يستعمل سلك نحاسي قطره حوالى ٠,٥ ملم . وتوجد على مسافة ١٠ - ٢٠ ملم من إحدى نهايتيه نتوءات يلف عليها خيط من الصوف . فبواسطة هذه « الفرشاة » المبللة بالخليط الكرومى يمكن تنظيف أنبوب الماصة تنظيفاً جيداً .

هذا ويمنع منعاً باتاً شطف سائل الغسل بالفم أثناء غسل الماصة .

#### بند ٦ - لتوزيع الأوعية الحجمية واختبارها

يجب أن يكون المحلل الكيميائى واثقاً تماماً من دقة جميع أجهزة القياس التي يتعامل بها . ولهذا يجب أن تخضع جميع هذه الأجهزة (كالموازين والسجلات وغيرها) لمراقبة وتدقيق من قبل غرفة المقاييس والأوزان أو من قبل المحلل نفسه (الأوعية الحجمية) . ففى المخابر الصناعية لا بد أن توجد لكل جهاز قياس ، بما في ذلك الأوعية الحجمية ، شهادة خاصة به صادرة عن غرفة المقاييس والأوزان أو أن يدمج بالدمغة المعتمدة من قبل هذه الغرفة .

وغالباً ما يتطلب عمل المحلل الكيميائي إجراء عمليات تتعلق بقياس الحجم قياساً دقيقاً مثل : التدرّيج واختبار الأوعية الحجمية .

والتدرّيج عملية يتم بموجبها وضع علامة على الوعاء الحجمي الجديد توافق الحجم المطلوب تعيينه . أما اختبار الأوعية الحجمية ، فيهدف إلى التأكد من صحة العلامة المسجلة على الوعاء .

**الأخطاء الناجمة عن التغير غير المتساوي في حجومات الأوعية :** يتغير حجم الوعاء ، كما أشرنا آنفاً ، بتغير درجة الحرارة . ولهذا يرتكب خطأ ما ذو إشارة « + » أو « - » عندما يستعمل الوعاء الحجمي عند درجة غير الدرجة التي تم تدرّيجه عندها . ويزداد هذا الخطأ كلما ازداد الفرق بين هاتين الدرجتين .

لنفرض أننا نستعمل عند الدرجة  $22^{\circ}\text{C}$  م سحاحة مدرجة عند الدرجة  $18^{\circ}\text{C}$  م وماصة ذات حجم مماثل ولكنها مدرجة عند الدرجة  $25^{\circ}\text{C}$  م . فن الواضح أن حجم السحاحة قد ازداد بينما انخفض حجم الماصة . وبناء على ذلك ، فإن الحجمين المتساويين المسجلين عليهما هما في الحقيقة غير متساويين . وهذا ما يؤدي إلى ارتكاب أخطاء فادحة في القياس .

وعندما تكون جميع الأوعية الحجمية التي يتعامل بها المحلل الكيميائي مدرجة عند درجة حرارة واحدة وتتغير حجوماتها تغيراً متساوياً نسبياً ، فإن استخدامها يؤدي إلى ارتكاب أخطاء نسبية متساوية تلغى بعضها البعض . فمثلاً ، نذّيب في دورق حجمه ٥٠٠ ملل وزنة من ملح قدرها ١ جم ونسحب جزءاً معيناً من هذا المحلول بخاصة حجمها ٥٠ ملل . وعندما يكون تدرّيج كل من الماصة والدورق صحيحاً ، يكون الجزء المأخوذ في هذه الحالة مساوياً عشر الحجم كله ويحتوي على عشر الوزنة كلها أي على ٠,١ جم من الملح .

وعلى هذا ، فإن قياس الحجم في التحليل الحجمي طريقة مريحة لأخذ الكميات الوزنية المطلوبة من المادة . فلو أخذت هذه الكميات عن طريق الوزن ، لطلب ذلك فترة أطول بكثير منه في الطريقة الأولى . ومن الواضح تماماً ، أنه لو تغير حجم الدورق تغيراً متناسباً مع تغير حجم الماصة ، لاحتوت في هذه العملية كل عينة مأخوذة بالماصة من هذا المحلول على ٠,١ جم من الوزنة ، وهذا يعني أن

الخطأين الناجمين عن تغير حجم الدورق والماصة يلغى أحدهما الآخر ، ولن يرتكب خطأ في النهاية .

وانطلاقاً من هذه الاعتبارات ، فقد اتفق على أن يتم تدرج جميع الأوعية الحجمية بحيث يكون حجمها الحقيقي مساوياً الحجم المسجل عليها عند درجة حرارة معينة (قياسية) فقط . وهذه الدرجة ليست بالضرورة الدرجة التي تم التدرج عندها . ففي الاتحاد السوفيتي اتخذت هذه الدرجة مساوية  $20^{\circ}\text{C}$  . ولهذا ، فإن الكتابة المطبوعة على كل وعاء حجمي تعني أن سعة هذا الوعاء تساوي السعة المدونة عليه ، ليس عند أية درجة حرارة ، وإنما عند الدرجة  $20^{\circ}\text{C}$  فقط . فالسعة الحقيقية للوعاء لا تساوي السعة المدونة عليه عند جميع درجات الحرارة الأخرى .

وبالإضافة إلى ذلك ، فإن الخطأ الناجم عن تغير متساو في درجة الحرارة يكون واحداً عند جميع الأوعية الحجمية . وبالتالي تتيح طريقة التدرج المذكورة إمكانية تفادي وقوع أخطاء كبيرة جداً .

ولإجراء الحسابات المتعلقة بتدرج الأوعية واختبارها يستعان بمداول خاصة تتضمن عدد الجرامات من الماء الواجب وزنها بسنجات نحاسية عند درجة الحرارة المعنية ، وذلك كي تحتل هذه الكمية من الماء في الوعاء الزجاجي حجماً قدره ١ لتر عند الدرجة  $20^{\circ}\text{C}$  .

**دقة الوزن أثناء تدرج الأوعية الحجمية واختبارها :** يتم تدرج الأوعية الحجمية واختبارها بطريقة الوزن . فما هي الدقة المطلوبة في عمليات الوزن هذه ؟

إن خطأ قدره  $0,1$  ملل يعادل  $0,01\%$  فقط عند تعيين حجم يساوي ١ لتر . وهذا الخطأ مسموح به ، وبالتالي فإن تعيين كتلة الماء أثناء التدرج بدقة أكبر من  $0,01$  جم أمر لا معنى له أبداً . ولهذا تكن دقة الموازين الكيميائية التكنيكية لتعيين حجم كبير ابتداءً من  $100$  ملل فما فوق . فمثل هذه الأثقال الكبيرة لا يجوز وزنها إلا بطرائق تستبعد الخطأ الناجم عن عدم تساوي ساعدى الميزان . والأفضل في هذه الحالة أن يتم الوزن بطريقة منديليف (انظر ص ٦٢) .

أما الحجم الأصغر من الحجم السابقة ، فتقدر بالوزن على الموازين التحليلية بالطريقة العادية ، ولكن بدقة تصل إلى ثلاثة أرقام عشرية بعد الفاصلة . ولا داعى لإجراء الوزن بدقة أكبر من ذلك نظراً لأننا لن نستطيع أخذ حجم واحد من الماء مرتين بحيث يكون الفرق بين كتلتيه في الحالتين لا يتجاوز عدة أجزاء من الألف من الجرام .

**تدريج الدوارق الحجمية :** يتألف التدريج من العمليات التالية :

- ١ - بوضع الدورق المراد تدريجه وهو في حالة نظيفة وجافة على الكفة اليسرى لميزان كيميائى تكتيكى ، وتوضع بجانبه سنجة توافق الحجم المطلوب :  
١ كجم ل ١ لتر و ٥٠٠ جم ل ٥٠٠ ملل .. الخ (الشكل ٦٤ ، أ) .
- ٢ - يوازن الدورق مع السنجة بنقل ما يوضع على الكفة اليمنى للميزان .
- ٣ - ترفع السنجة وتوضع بدلا منها سنجات صغيرة تساوى كتلتها الكلية التصحيح الإجمالى المحسوب من معطيات الجدول ، وذلك كما هو مبين فيما بعد في المثلين ١ و ٢ (انظر ص ١٤٠ - ١٤٢) .



شكل ٦٤ . تدريج الدورق :

أ - على الكفة اليسرى دورق جاف نظيف وسنجة توافق الحجم الظاهرى للدورق ، وعلى الكفة اليمنى نقل يوازن الدورق والسنجة ؛ ب - على الكفة اليسرى سنجات صغيرة توافق التصحيح اللازم ، والدورق ملوئ بالماء حتى التوازن ، وعلى الكفة اليمنى الثقل السابق نفسه

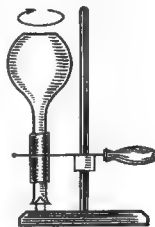
٤ - يصب في الدورق ماء ذو درجة حرارة مساوية لدرجة حرارة غرفة الموازين ويستمر صب الماء حتى يتوازن الميزان (الشكل ٦٤ ، ب) . وإذا سقطت

على جدران عنق الدورق نقاط من الماء وجب إزالتها بورقة ترشيع ملفوفة على شكل أنبوب . وتضاف النقاط الأخيرة من الماء بالماصة . أما الفائض الضئيل من الماء ، فيمتص بورقة ترشيع .

٥- تخط بالحبر الصيني على الجدار الخارجى لعنق الدورق علامة صغيرة تمس الجزء السفلى من هلال السائل .

٦- يفرغ الدورق من الماء ويسخن عنقه في المنطقة الواقعة قرب العلامة تسخيناً لطيفاً ثم يطفى هذا المكان بطبقة من الشمع .

٧- بعد أن يبرد الشمع يُحرَّك بسكين في مكان العلامة خط دائري كما هو مبين على الشكل ٦٥ .



شكل ٦٥ . طريقة وضع علامة التدريج على الدورق

٨- يوضع على هذا الخط بواسطة ملقط شريط رفيع من ورقة ترشيع أو قطعة قماش مبللة بـ حمض فلوريد الهيدروجين .

إن حمض فلوريد الهيدروجين مادة سامة جدا ويترك على الجلد حروقاً لا تلتئم بسرعة . ولهذا لا يجوز التعامل به إلا باستعمال قفازات مطاطية وتحت نافذة لسحب الغازات تعمل جيداً .

يرفع الشريط بعد خمس دقائق ويفسل عنق الدورق تحت تيار من الماء الجارى ، ثم ينشف الدورق بالمنشفة ويمسح الشمع بالبترين .

ويمكن أن يستعمل لخط العلامة حبر ثابت بدلا من حمض فلوريد الهيدروجين ، إلا أن العلامة المتكونة عندئذ تكون أسوأ من الأولى وتزول بسهولة إذا لم يراع حذر خاص أثناء العمل في ثلاثة أو أربعة الأيام الأولى بعد وضعها .

مثال ٩ : يراد تدريج دورق حجمي سعته ١٠٠٠ ملل عند الدرجة ١٧,٦° م . ما هي السنجات الصغيرة الواجب وضعها بدلا من السنجة المرفوعة



١ كجم وذلك كى يساوى حجم الماء المسكوب فى الدورق حتى التوازن ١ لتر عند الدرجة ٢٠° م ؟

نجد من الجدول أنه لكى يساوى حجم الماء الموزون عند الدرجة ١٧,٦° م لتراً واحداً عند الدرجة ٢٠° م يجب أن تساوى كتلة هذا الماء ٩٩٧,٥٨ جم . أما كتلة السنجات الصغيرة التى يجب وضعها على كفة الميزان يحوار الدورق بدلا من سنجة الـ ١٠٠٠ جرام المرفوعة ، فهي :

$$١٠٠٠ - ٩٩٧,٥٨ = ٢,٤٢ \text{ جم}$$

ويبدو هنا لأول وهلة أنه من الممكن وضع سنجات كتلتها ٩٩٧,٥٨ جم بدلا من سنجة الـ ١ كجم والسنجات الصغيرة التى تبلغ كتلتها ٢,٤٢ جم ومن ثم ترفع هذه السنجات ويملا الدورق بالماء حتى التوازن . إلا أننا فى هذه الحالة نضطر لوضع ١٢ سنجة كتلتها الإجمالية ٩٩٧,٥٨ جم بدلا من سنجة واحدة كتلتها ١ كجم . وبما أنه لكل سنجة تصحيح خاص بها (وهو غير معلوم غالباً) ، لذا فإن استخدام عدد كبير من السنجات يؤدى إلى ارتكاب خطأ أكبر .

**اختبار الدوايق الحجمية :** يتوجب على المحلل الكيميائى ، عند استعماله دورقاً حجمياً لأول مرة ، أن يتأكد من صحة وضع العلامة على هذا الدورق ، وذلك لأنه قد ترتكب أحيانا أخطاء كبيرة لدى تدريج الأوعية بالجملة فى المصنع .

يتلخص اختبار الوعاء الحجمى فى تعيين حجمه الحقيقى . ويحصل بنتيجته على تصحيح يعادل الفرق بين الحجم الحقيقى والحجم المسجل على الوعاء :

$$\Delta V = V_r - V_{nom}$$

وتجرى هذه العملية بطريقة مماثلة لعملية التدريج مع فارق واحد هو أن توازن الميزان هنا لا يتم عن طريق ملء الوعاء بالماء ، وإنما بوضع سنجات صغيرة على تلك الكفة التى تحمل الوعاء المملوء بالماء حتى العلامة تماما .

**مثال ٢ :** لدى اختبار دورق حجمى سعته الظاهرية ١٠٠٠ ملل تم الحصول على المعطيات التالية : درجة حرارة التجربة ٢١,٨° م ؛ تساوى كتلة السنجات

التي وضعت على كفة الميزان بجوار الدورق المملوء بالماء حتى العلامة ٢,٧٨ جم .  
احسب الحجم الحقيقي للدورق و  $\Delta V$  .

تساوى كتلة الماء في الدورق  $1000 - 2,78 = 997,22$  جم .

$$V_{\text{tr}} = \frac{997.22}{0.99683} = 1000.39 \text{ ml}$$

حيث  $0,99683$  كمية الماء الموزونة عند الدرجة  $21,8^\circ \text{C}$  والتي تحتل عند الدرجة  $20^\circ \text{C}$  حجماً قدره ١ ملل .

$$\Delta V = 1000.39 - 1000 = + 0.39 \text{ ml}$$

**اختبار الماصات :** يعتبر اختبار الماصات العملية الأكثر ضرورة بين جميع عمليات اختبار أحجام الأوعية الحجمية . فغالباً ما تتكسر أنوف الماصات بسبب الإهمال في العمل مما يؤدي إلى حدوث تغير كبير في أحجام الماصات .

يتم اختبار الماصات على النحو التالي :

١ - تملأ الماصة النظيفة بالماء حتى العلامة .

٢ - يسكب الماء في قارورة وزن جافة وموزونة على الميزان التحليلي بشرط التقيد تماماً بقواعد استعمال الماصة .

٣ - توزن القارورة الحاوية على الماء على ميزان تحليلي بدقة تصل إلى ثلاثة أرقام بعد الفاصلة . تكرر جميع هذه العمليات ثلاث مرات وتحسب القيمة المتوسطة للكتلة .

٤ - تقسم الكتلة المتوسطة للماء على تلك الكتلة منه (أى الماء) التي تحتل لدى وزنها عند الدرجة  $20^\circ \text{C}$  حجماً قدره ١ ملل .

٥ - يحسب التصحيح بطرح الحجم الظاهري من الحجم المحسوب .

**مثال ٣ :** يزن الماء المفرغ من ماصة حجمها ٢٥ ملل  $24,982$  جم (هذه هي القيمة المتوسطة لثلاث عمليات وزن) عند الدرجة  $16,4^\circ \text{C}$  . احسب

التصحيح اللازم هنا (نجد في الجدول أن ١ ملل يزن ٠,٩٩٧٧٦ جم عند الدرجة ١٦,٤ °م).

$$V_{25} = \frac{24.982}{0.99776} = 25.04 \text{ ml} \quad \Delta V = 25.04 - 25.00 = +0.04 \text{ ml}$$

**تدريج السحاحات:** تدرج السحاحة أثناء صنعها في المصنع. ولكن يجب أن يكون المحلل الكيميائي على علم بهذه العملية كي لا يرتكب أخطاء أثناء العمل.

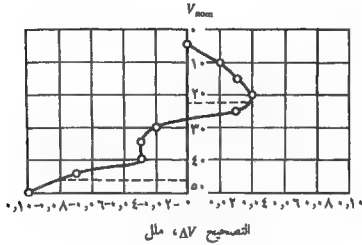
وعند تدريج السحاحة عن طريق القياس المباشر للحجم تخط عليها العلامتان الحديتان (صفر و ٥٠ ملل) وبضع علامات وسطية فقط ، ثم تقسم المسافة الواقعة بين هذه العلامات إلى أقسام صغيرة متساوية . ففي السحاحة ذات الحجم ٥٠ ملل تقسم المسافة بين «٠» و «٥٠» إلى ٥٠٠ تدريجية . ولن تكون الحجم الموافقة لتدرجات السحاحة متساوية فيما بينها إلا عندما يكون أنبوب السحاحة أسطوانياً تماماً الأمر الذي لا يمكن تحقيقه عملياً . ولهذا فإن حجم التدرجات الواحدة يختلف نوعاً ما من مكان إلى آخر في السحاحة . وهذا لا بد من أخذه بعين الاعتبار أثناء اختبار السحاحة واستعمالها حيث يجب أن تبدأ كل عملية جديدة لقياس الحجم من الصفر .

**اختبار السحاحات :** إن التأكد من صحة جميع التدرجات الـ ٥٠٠ أو ٢٥٠ الموجودة على السحاحة أمر غير ممكن عملياً . وتختبر عادة صحة العلامات الموافقة للحجم ٥ و ١٠ ملل ... الخ .

ويجرى اختبار السحاحة على غرار اختبار الماصة :

- ١ - تملأ السحاحة التنظيف بالماء المقطر .
- ٢ - يثبت مستوى الماء بمحاذاة تدريجية الصفر تماماً .
- ٣ - يفرغ الماء في قارورة وزن حتى التدريجة المراد اختبارها ثم يوزن . تكرر هذه العملية ثلاث مرات .
- ٤ - يحسب التصحيح الخاص بكل تدريجة تم اختبارها .
- ٥ - ينظم جدول بالمعطيات الناتجة ويرسم الخط البياني للتصحيح .

٦- يستعان بالخط البياني للتصحيح في حساب التصحيحات الخاصة بالتدرجات التي لم يتم اختبارها .



شكل ٦٦ . الخط البياني لتصحيحات السحاحة

كيفية رسم الخط البياني للتصحيح وطريقة استخدامه : بناء على المعطيات التي تم الحصول عليها من أجل عشر نقاط يمكن إدخال تصحيحات تخص هذه النقاط فقط . أما التصحيحات المائدة لجميع النقاط الأخرى في السحاحة ، فتحسب بطريقة الاستكمال من الداخل (interpolation) ، الذي يفضل أن يتم بيانياً (شكل ٦٦) . فلتحقيق ذلك تنظم معطيات الجدول المدرج أدناه في مخطط بياني يتضمن علاقة قيمة التصحيح بحجم السحاحة . وترتب على المحور الرأسي تدرجات السحاحة كما ترتب على المحور الأفقي قيم التصحيحات . ففي جملة الاحداثيات هذه تسجل النقاط الناتجة ويوصل بينها بخط يكون بمثابة الخط البياني لتصحيحات السحاحة .

فلإيجاد تصحيح على المخطط البياني يختص حججا ما من السحاحة لم يتم اختباره ، كالحجم ٢٢,٥٠ ملل مثلاً ، يكفي أن توجد النقطة الموافقة لهذا الحجم على المحور  $V_{nom}$  ثم يمدد منها خط مواز للمحور  $\Delta V$  حتى يتقاطع مع الخط البياني . ومن نقطة التقاطع هذه يقام على المحور الأفقي عمود يعطى قيمة  $\Delta V$  .

ففي مثالنا المذكور أعلاه نجد أن  $\Delta V = +0.04 \text{ ml}$  . و يوافق الحجم 47 ملل  
تصحيح قدره  $\Delta V = -0.08 \text{ ml}$  وهلم جرا .

$V_{\text{nom}}$	كتلة الماء $m$	درجة الحرارة $^{\circ}\text{C}$	قيمة $\rho_t$ $\text{g/ml}$	$V_{\text{tr}} = \frac{m}{\rho_t}$	$\Delta V =$ $= V_{\text{tr}} - V_{\text{nom}}$
5	4.980	25.6	0.99600	5.00	0.00
10	9.980	25.6	0.99600	10.02	+0.02
15	14.970	25.6	0.99600	15.03	+0.03
20	19.960	25.6	0.99600	20.04	+0.04
25	24.926	25.6	0.99600	25.03	+0.03
30	29.862	25.6	0.99600	29.98	-0.02
35	34.840	24.2	0.99632	34.97	-0.03
40	39.823	24.2	0.99632	39.97	-0.03
45	44.773	24.2	0.99632	44.93	-0.07
50	49.725	24.2	0.99632	49.90	-0.10

### بند ٧ - طرائق التعبير عن تركيز المحلول

التركيز قيمة تدل على كمية المادة المذابة الموجودة في كمية معينة من المحلول (أو المذابة في حجم معين من المذيب) . ويمكن التعبير عن تركيز المحلول بطرائق مختلفة (انظر الجزء الأول «التحليل الكيفي» ، الباب الثاني ، بند ٦) .

وفي الكيمياء التحليلية غالباً ما يستعمل التركيز معبراً عنه من خلال العيارية (النظامية normality) وما يسمى بالعيار (titre) .

والعيار هو عدد جرامات المادة الموجودة في ١ ملل من المحلول . وتبعاً للمادة التي ينسب إليها هذا العدد ، فإنه يمكن التعبير عن العيار انطلاقاً من المادة القياسية أو المادة المراد تعيينها (المادة المدروسة) .

عيار المادة القياسية ( $T_{\text{eq}}$ ) : هو عدد جرامات هذه المادة في ١ ملل من محلولها .

وعندما نقرأ على البطاقة الملصقة على زجاجة المحلول العبارة التالية :  
 $T_{H_2SO_4} = 0.004912 \text{ g/ml}$  ، يعني ذلك أنه يوجد في الزجاجة محلول من حمض  
 الكبريتيك يحتوى كل مليلتر منه على ٠,٠٠٤٩١٢ جراما من  $H_2SO_4$  النقي .  
 ويدل حاصل ضرب عيار المادة القياسية في حجمها (بالميلتر) المستهلك في  
 معايرة المحلول المدروس على عدد جرامات المادة القياسية الذى تفاعل مع المادة  
 المدروسة . ومن هنا يسهل حساب الكمية الوزنية من المادة المدروسة الموجودة في  
 المحلول المعاير .

عيار المادة المدروسة ( $T_{me/dms}$ ) : هو كمية المادة المدروسة (بالجرامات) .  
 المكافئة لكمية المادة القياسية (بالجرامات) الموجودة في ١ ملل من المحلول ، أو  
 بعبارة مماثلة : هو كمية المادة المدروسة التى تعابر به ١ ملل من المحلول .  
 فمثلاً ، إذا كان  $T_{H_2SO_4} = 0.004912 \text{ g/ml}$  ، فإن عياره بـ  $NaOH$  يحسب من  
 التناسب التالى :

$H_2SO_4$	$NaOH$
49.04 g	40.00 g
0.004912	$T_{H_2SO_4/NaOH}$

$$T_{H_2SO_4/NaOH} = 0.004912 \frac{40.00}{49.04} = 0.004006 \text{ g/ml}$$

وهذا يعنى أن ١ ملل من محلول  $H_2SO_4$  هذا تعابر ٠,٠٠٤٠٠٦ جم من  $NaOH$   
 وأن " ميليلتر من المحلول نفسه تعابر ٠,٠٠٤٠٠٦ × " جم من  $NaOH$  .

يظهر من التعبير  $T_{H_2SO_4/NaOH}$  المذكور آنفاً أن المضروب الثانى هو نسبة بين  
 قيمتين ثابتتين . وتسمى هذه النسبة بالعامل التحليلى الحجمى ويرمز لها بالحرف "F"  
 وهى تحسب سلفاً لاختلاف المواد .

حساب نتيجة التحليل انطلاقاً من العيار : تطبق طريقة الحساب هذه في  
 الحالات التى تتطلب تعيين كمية المادة الموجودة في المحلول المعاير ذى الحجم

المجهول . ويمرر هذا الحساب ، كما هو عليه في التحليل الوزني ، استناداً إلى قانون المكافئات .

مثال ١ : استهلك في معايرة محلول من NaOH ١٠ ملل من محلول  $H_2SO_4$  عياره  $T_{NaOH} = 0.004904 \text{ g/ml}$  . كم جراماً من NaOH توجد في المحلول المعاير ؟

$$\begin{array}{cc} E_{NaOH} & E_{H_2SO_4} \\ 40.00 & 49.04 \\ m & 0.004904 \times 10.00 \end{array}$$

ومنه

$$m = \frac{40.00 \times 0.004904 \times 10.00}{49.04} = 0.04 \text{ g}$$

وعندما يعبر عن تركيز المحلول بعيار المادة المدروسة ( $T_{std. sol}$ ) فإنه لإيجاد الكمية المطلوبة من المادة يجب ضرب هذا العيار في حجم المحلول المستهلك في المعايرة .

مثال ٢ : كم جراماً من NaOH توجد في محلول استهلك في معايرته ١٠,٠٠ مليلترات من محلول  $H_2SO_4$  الذي يساوى عياره بـ  $NaOH : 0.004000 \text{ g/ml}$  ؟

$$m = 0.004000 \times 10.00 = 0.04000 \text{ g}$$

العيارية (النظامية) : هي عدد المكافئات الجرامية من المادة في لتر من المحلول .

ولدى إيجاد المكافئ الجرامى للمادة من وزنها الجزيئى يجب أن نتذكر أن المكافئ الجرامى لهذه المادة قد يختلف باختلاف التفاعلات الكيميائية التى تشترك بها هذه المادة . ولهذا ، فإن عيارية المحلول الواحد قد تتغير في حالات مختلفة . فنرى مثلاً أن عيارية محلول كبريتات البوتاسيوم والألومنيوم  $KAl(SO_4)_2$  الذى يحتوى على ٢٥,٨ جم من هذا الملح في اللتر تساوى ٠,١ ع لدى تفاعل هذا الملح مع طرطرات الصوديوم الحمضية :



ويعود ذلك إلى أن هذا التفاعل يقتصر على اتحاد أيون البوتاسيوم الأحادي الشحنة مع أيون الطرطرات الحمضية ، ويكون مكافئ كبريتات البوتاسيوم والألومنيوم هنا مساويا وزنها الجزيئي (٢٥٨,٢١) .

وفي التفاعل مع KOH :



تصبح عيارية المحلول نفسه ٠,٣ ع نظراً لأن مكافئ كبريتات البوتاسيوم والألومنيوم في هذا التفاعل يساوى :

$$\frac{M}{3} = \frac{258.21}{3} = 86.07$$

وأخيراً ، فإن عيارية المحلول نفسه من كبريتات البوتاسيوم والألومنيوم في تفاعله مع كلوريد الباريوم



تساوى ٠,٤ ع .

هذا وتدرج دائماً في الجداول عدة قيم لمكافئات المادة الواحدة ، وعلى المحلل الكيميائي أن يختار منها المكافئ الموافق للتفاعل المعنى .

**الانتقال من العيار إلى العيارية :** يرمز إلى عيارية المحلول القياسى بالحرف  $N$  مع وضع صيغة المادة القياسية في الطرف السفلى الأيمن من هذا الحرف ، مثال ذلك :  $N_{H_2SO_4}$  . وعندما يعبر عن العيارية بالأرقام يوضع الحرف «ع» أو الحرف  $n$  بجانب الرقم ، مثال ذلك : ٠,١ ع أو ٠.١ . هذا وتحسب العيارية في التحليل الحجمى بدقة مماثلة للدقة المطلوبة عند تعيين العيار ، أى تصل الدقة إلى أربعة أرقام معنوية .

فتلأ ، عندما يطلب التعبير عن تركيز المحلول القياسى ذى العيار  $T_{H_2SO_4} = 0.004912 \text{ g/ml}$  بالعيارية  $N_{H_2SO_4}$  تجرى العملية بالشكل التالى :

$$N_{H_2SO_4} = \frac{T_{H_2SO_4} \times 1000}{E_{H_2SO_4}} = \frac{0.004912 \times 1000}{49.04} = 0.10017 \approx 0.1002 \text{ n}$$



وبطريقة ماثلة يمكن تحويل العيار  $T_{H_2SO_4/NaOH}$  إلى عيارية محلول حمض الكبريتيك  $N_{H_2SO_4}$  :

$$N_{H_2SO_4} = \frac{T_{H_2SO_4/NaOH} \times 1000}{E_{NaOH}} = \frac{0.004006 \times 1000}{40.00} \approx 0.1002 \text{ n}$$

حساب نتائج التحليل بالعيارية : بحسب هذه الطريقة تركيز المحلول المدروس مقدراً بالعيارية (مكافئ جرامي/ لتر) عندما يكون حجم المحلول المعايير معروفاً . ويجرى الحساب استناداً إلى قاعدة التحليل الحجمي التي تنص على أن عيارية المحاليل تتناسب تناسباً عكسياً مع حجمها التي تتفاعل كلياً فيما بينها (انظر ص ١٢٠) .

ويطبق قانون المكافئات عندما يكون حجم المحلول المدروس مجهولاً .

لنفرض مثلاً أنه يلزم لمعايرة محلول من NaOH ٢٥,٥٠ ملل من محلول  $H_2SO_4$  ذي التركيز ٠,١٠٠٢ ع . فإذا كان اللتر من محلول  $H_2SO_4$  يحوي ٠,١٠٠٢ مكافئاً جرامياً من  $H_2SO_4$  فإن الـ ٢٥,٥٠ ملل من هذا المحلول تحوي :

$$\frac{0.1002 \times 25.50}{1000} = 0.002555 \text{ g-equiv. } H_2SO_4$$

وبمقتضى ذلك ، يوجد في المحلول المعايير عدد مماثل من المكافئات الجرامية من NaOH أي يوجد في محلول NaOH :

$$0.002555 \times 40.00 = 0.1021 \text{ g NaOH}$$

هذا ويستعاض عن العمليتين الحسابيتين المذكورتين أعلاه بعملية واحدة حسب العلاقة التالية :

$$\frac{0.1002 \times 25.5 \times 40.00}{1000} = 0.1021 \text{ g NaOH}$$

**معامل التصحيح** : عند التعبير عن تركيز المحلول القياسي بالعيارية يستعمل على نطاق واسع ما يسمى بمعامل التصحيح أو ، اختصاراً ، التصحيح . ويرمز إلى هذا المعامل بالحرف  $K$  مع الإشارة إلى المادة القياسية ، مثال ذلك :  $K_{H_2SO_4}$  .

وبدل التصحيح على نسبة اختلاف عيارية المحلول المعنى عن العيارية التي تقارن بها ، أو بتعبير آخر ، فهو يدل على نسبة عيارية المحلول إلى العيارية المقارنة . وتقارن عادة عيارية المحلول القياسي بالعيارية المعبر عنها بقيمة مقربة : ٠,١ ، ٠,٢ ، ٠,٥ ، ٠,٠١ ، ٠,٠٢ ، ٠,٠٥ ، ... الخ . فمثلا ، يساوى  $K$  لمحلول  $H_2SO_4$  ذي التركيز ٠,١٠٠٢ ع :

$$K_{H_2SO_4} = \frac{٠,١٠٠٢}{٠,١} = ١,٠٠٢ \text{ من } ٠,١ \text{ ع}$$

فإذا كان التصحيح أكبر من الواحد الصحيح ، دل ذلك على أن عيارية المحلول المعنى أكبر من العيارية التي تم بموجبها استخراج العيارية الأولى . وعندما يكون التصحيح أصغر من الواحد الصحيح يعني ذلك أن عيارية المحلول أقل من العيارية المذكورة .

وعلى هذا الأساس ، يمكن التعبير عن تركيز المحاليل القياسية بطرائق مختلفة . وعلى المحلل الكيميائي أن يختار في كل حالة التركيز الذي يسهل ويسرع عملية الحساب .

وفي المخابرات الصناعية يعبر غالبا عن تركيز المحاليل القياسية بعيار المادة المدروسة أو بمعامل التصحيح .

## طرائق الأكسدة والاختزال

### أ - الأسس النظرية لقواعد الأكسدة والاختزال

#### بند ١ - تصنيف طرائق الأكسدة والاختزال

تقوم طرائق الأكسدة والاختزال في التحليل الحجمي على استخدام تفاعلات الأكسدة والاختزال . أما المحاليل القياسية المستخدمة في هذه الطرائق فهي محاليل المؤكسدات أو المختزلات .

وقد تعتمد هذه الطرائق على الأكسدة بالبرمنجنات أو باليود أو بالكرومات .. الخ .

**جهود الأكسدة والاختزال (oxidation-reduction potentials) :** يعبر كيميا عن شدة عملية الأكسدة والاختزال بالفرق بين جهود الأكسدة والاختزال (بالفولط) للجمل المتفاعلة فيما بينها .

ويسمى جهد الأكسدة والاختزال للجمل ، المقاس عندما تكون تراكيز (أو بتعبير أدق فاعليات ) أيونات الشكليين المؤكسد والمختزل مساوية الواحد الصحيح بجهد الأكسدة والاختزال العادي (القياسي) للجمل .

وكما أشرنا آنفا (انظر الجزء الأول «التحليل الكيفي» الباب الرابع ، بند ١٤) ، فإن معادلة نرنست تعبر عن علاقة جهد الأكسدة والاختزال للجمل بتركيز أيونات الشكليين المؤكسد والمختزل :

$$E = E_0 + \frac{0.059}{n} \log \frac{[Ox]}{[Red]}$$

حيث [Ox] و [Red] تركيز أيونات الشكليين المؤكسد والمختزل للجمل ،

$n$  - عدد الألكترونات المكتسبة (أو المفقودة) عند تحول الشكل المؤكسد إلى شكل مختزل (أو العكس).

ومن الواضح أنه إذا كان التركيزان [Ox] و [Red] متساويين ، أصبح الحد الثاني من الطرف الأيمن للمعادلة مساوياً للصفر ، ويكون عندئذ  $E = E_0$  ، أى أن جهد الأكسدة والاختزال للجملة يساوى جهدها القياسى .

## ب - المعايرة بالبرمنجنات

### بند ٢ - تحضير محلول البرمنجنات

إن المعايرة بالبرمنجنات طريقة من طرائق التحليل الحجمى يكون المحلول الرئيسى فيها هو محلول برمنجنات البوتاسيوم  $KMnO_4$  .

الخواص المؤكسدة للبرمنجنات : تستطيع الأيونات  $MnO_4^-$  أن تكتسب عدداً مختلفاً من الألكترونات وذلك تبعاً للظروف التى يمرى فيها تفاعل الأكسدة والاختزال . ويمكن توضيح ذلك بالمخطط التالى :

مكافئ التأكسد	عدد الالكترونات المكتسبة	التكاثر		ناتج الاختزال	الوسط	المؤكسد
		في الشكل المختزل	في الشكل المؤكسد			
$E = \frac{M}{5}$	5	2	7	$Mn^{2+}$	حمضى	$MnO_4^-$
$E = \frac{M}{3}$	3	4	7	$MnO_2$	عابـد	
$E = M$	1	6	7	$MnO_3^{2-}$	قلوى	

تجرى الأكسدة بالبرمنجنات للأغراض التحليلية فى وسط حمضى غالباً . ولهذا ، فإن المعادلة الأساسية للمعايرة بالبرمنجنات هى :



يساوى الجهد القياسى لهذه الجملة + ١,٥٢ فلت . وهو أكبر بكثير من الجهود القياسية للجمل الأخرى . ولهذا تتمتع البرمنجات فى وسط حمضى بخواص مؤكسدة قوية ، وبإمكانها أكسدة العديد من المواد .

وتحسب قيمة المكافئ الجرامى للمؤكسد (أو المختزل) بتقسيم وزنه الجزيئى على عدد الألكترونات التى يكتسبها (أو يمنحها) فى التفاعل الكيميائى المعنى \* . وبناء على ذلك ، يساوى المكافئ الجرامى لبرمنجات البوتاسيوم فى وسط حمضى :

$$\frac{M}{5} = \frac{158.04}{5} = 31.608 \text{ g}$$

وفى المخابر تستعمل البرمنجات على شكل محاليل مختلفة التركيز . وأكثرها استعمالا محلول البرمنجات ذو التركيز ٠,١ ع ، علماً بأنه تستعمل فى بعض الحالات محاليل أخرى تركيزها ٠,٠١ ع و ٠,٠٥ ع و ٠,٧ ع .

المحاليل القياسية : تقسم جميع المحاليل القياسية فى التحليل الحجمى إلى نوعين : (١) محاليل محضرة و (٢) محاليل معينة .

يعرف المحلول المحضر بأنه المحلول الذى يعرف تركيزه الدقيق بنتيجة تحضيره . ولتحضير هذا المحلول تذاب وزنة دقيقة من المادة فى حجم معين من المذيب . ويساوى عيار هذا المحلول عندئذ كتلة الوزنة مقسومة على حجم الدورق الذى حضر فيه المحلول .

ويجب أن يتوفر الشرطان التاليان فى المواد التى تصلح للحصول على محاليل محضرة :

١ - تركيب كيميائى معين ينعكس فى صيغة دقيقة .

٢ - عدم تغير تركيبها أثناء تحضير المحلول .

ولا تصلح للمحاليل المحضرة المواد التى تكون بلورات مائية ذات عدد مختلف من جزيئات الماء والمواد الاسترطابية والمواد التى تتفكك بسهولة بتأثير الجو والمواد

---

\* لاستيعاب مواد هذا الباب جيداً ، ينصح بحل مسائل الباب الثالث من كتاب أ . ياروسلاخيف «مجموعة مسائل وتمارين فى الكيمياء التحليلية» .

المتطيرة والتي تتفاعل بسرعة مع ثاني أكسيد الكربون أو أكسجين الهواء (أى جميع المواد التى تتميز بعدم ثبات تركيبها) . وعلاوة على ذلك ، فإن محاليل غالبية المواد الكيميائية تتغير مع الزمن بشكل أو بآخر ، ولهذا نضطر عادة إلى الاستعانة بالمحاليل المعينة التى تحضر على النحو التالى : يحضر فى البداية محلول ذو تركيز تقريبي ثم يعين تركيزه الدقيق عن طريق قياس الحجم المستهلك من هذا المحلول فى معايرة كمية معروفة بدقة من مادة أخرى تتفاعل كلياً مع المادة المكونة للمحلول المعين . وتسمى المادة التى يتعين بموجبها عيار المحلول القياسى بالمادة الأصلية . وهذه المواد الأصلية يجب أن تلبى جميع الشروط الواجب توفرها فى المواد المخصصة للمحاليل المخضرة .

تحضير محلول من  $KMnO_4$  تركيزه ٠,١ ع تقريباً : نحتوى عادة برمنجنات البوتاسيوم المستخدمة فى تحضير محلول من  $KMnO_4$  على عدد من الشوائب تحتل الجزء الأكبر منها مركبات المنجنيز الرباعى التكافؤ . وعلاوة على ذلك تختزل  $KMnO_4$  فى الأيام الأولى من تحضير المحلول بشوائب المواد العضوية التى توجد حتى فى الماء المقطر . ونتيجة ذلك يتغير تركيز محلول  $KMnO_4$  أثناء حفظه . ولهذا السبب ، يحضر فى أول الأمر محلول قياسى ذو تركيز قريب من التركيز المطلوب وهو عادة ٠,١ ع .

حساب الوزن : لتحضير محلول من  $KMnO_4$  تركيزه ٠,١ ع تحسب أولاً كمية الملح اللازمة لذلك . ولا بد عند تحضير أى محلول من معرفة تركيز وحجم المحلول اللازم وكذلك المكافئ الجرامى للمادة القياسية .

فى حالتنا هذه يساوى التركيز المطلوب ٠,١ ع . أما الحجم فيحدد ، عادة ، حسب الحاجة إليه (على ألا يقل عن ٠,٥ لتر) .

تحتسب الوزن من التناسب التالى :

$KMnO_4$ جم	٣١,٦	١ لتر من محلول تركيزه ١ ع
$KMnO_4$ جم	٣,١٦	١ لتر من محلول تركيزه ٠,١ ع
$KMnO_4$ جم	m	٠,٥ لتر من محلول تركيزه ٠,١ ع

ومن هنا تساوى  $KMnO_4$  وزنة

$$m = E_{KMnO_4} NV = 31.6 \times 0.1 \times 0.5 \approx 1.58 \text{ g}$$

يخضّر في أول الأمر محلول ذو عيارية تقريبية فقط ولهذا فلا داعى لإجراء حسابات دقيقة ووزن العينة وزناً دقيقاً أيضاً .

إذابة برمنجنات البوتاسيوم : نضع  $KMnO_4$  على زجاجة ساعة وتوزن الكمية اللازمة منها على ميزان كيميائى تكتيكى ، وعندما تكون البرمنجنات الأصلية على شكل بلورات كبيرة فإنها تسحق مسبقاً فى هاون من البورسلين .

يؤخذ كأس سعته ٥٠٠ ملل وتذاب فيه وزنة  $KMnO_4$  فى ١٠٠ ملل من ماء مقطر تم غليه وتبريده مسبقاً . يترك المحلول ليستقر نوعاً ما ثم ييان فى زجاجة نظيفة ، ومغسولة بالماء المقطر .

يسكب فى الكأس مرة ثانية ١٠٠ ملل من الماء وييان المحلول بعدئذ فى الزجاجة . تكرر هذه العملية إلى أن تستهلك كل كمية الماء اللازمة . ويبقى عادة فى قعر الكأس قليل من الراسب  $MnO_2$  الذى لا يذوب فى الماء . هذا ويحرك جيداً المحلول الموجود فى الزجاجة بعد كل عملية إبانة .

يحتفظ بهذا المحلول أسبوعاً على الأقل . فخلال هذه الفترة تكون البرمنجنات قد أكسدت جميع الشوائب العضوية الموجودة فى الماء . أما ثانى أكسيد المنجنيز  $MnO_2$  المتكون من جراء الاختزال الجزئى للبرمنجنات ، فيترسب فى قعر الزجاجة .

ومن المستحسن أن يخضّر محلول  $KMnO_4$  أثناء القيام بعمليات التحليل الوزنى وذلك كى يتاح للراسب إمكانية الاستقرار جيداً فى قعر الزجاجة . فثل هذا المحلول المستقر جيداً لا يغير من عياره عملياً خلال عدة شهور .

يفصل محلول  $KMnO_4$  عن الراسب بعد استقراره فترة طويلة ويشرع عندئذ فى تعيين عياره .

المواد الأصلية اللازمة لتعيين العيار : يجب أن يكون المحلول ذو التركيز المعروف بدقة والذى يتم بموجبه تعيين العيار (المحلول الأسمى) محلولاً محضراً أى تم الحصول

عليه بإذابة وزنة دقيقة من المادة الأصلية في دورق حجمي . والهدف من ذلك هو جعل الخطأ المرتكب أثناء تنفيذ هذا العمل أقل ما يمكن .

ويجب أن تتمتع المادة الأصلية اللازمة لتعيين عيار محلول  $\text{KMnO}_4$  بالمواصفات التالية :

١ - يجب أن تتفاعل كلياً مع  $\text{KMnO}_4$  ، أضف إلى ذلك أن الفرق بين جهدي الأكسدة والاختزال للجملتين المتفاعلتين يجب أن يكون كبيراً .

٢ - أن يكون التركيب الكيميائي لهذه المادة معلوماً ومعبراً عنه بصيغة دقيقة .

٣ - يجب أن تكون المادة ثابتة .

٤ - يجب أن تكون لحظة انتهاء التفاعل بين هذه المادة و  $\text{KMnO}_4$  واضحة بشكل جيد .

وتنطبق جميع هذه الشروط على كل من أكسالات الأمونيوم  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  وأكسالات الصوديوم  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  بينما تنطبق إلى حد ما على حمض الأكساليك  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  .

تفاعل برمنجنات البوتاسيوم مع حمض الأكساليك : يتم هذا التفاعل حسب المعادلة التالية :



ويتعين الفرق بين جهدي الأكسدة والاختزال لهذا التفاعل بطرح الجهد القياسي للجملية  $2\text{CO}_2/\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  (-0.49 V) من الجهد القياسي للجملية  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$  (+ 1.52 V) :

$$+ 1.52 - (-0.49) = 2.01 \text{ V}$$

وتدل هذه القيمة الكبيرة لفرق الجهود على أن التفاعل يجري بسرعة كافية .

وتجدر الإشارة إلى أن المعادلة الكيميائية المذكورة تعكس فقط الحالتين الابتدائية والنهائية للجملية . أما سير العملية بالفعل ، فقضية أكثر تعقيداً من ذلك .



تؤثر الأيونات  $Mn^{2+}$  تأثيراً حفزياً على سرعة هذا التفاعل . فهو يجرى ببطء شديد ما دامت هذه الأيونات غير موجودة في المحلول ، أو ما دامت كميتها فيه لا تزال قليلة بعد . ويتعجل سير التفاعل كلما ازداد تجمع الأيونات  $Mn^{2+}$  لدرجة أنه يتم في لحظة تقريباً .

إن جميع منتجات هذا التفاعل عديمة اللون بينما يكون محلول  $KMnO_4$  أحمر بنفسجياً . ولهذا يزول لون محلول البرمنجنات المضاف أثناء سير التفاعل . وإذا أضيفت إلى محلول حمضي من حمض الأكساليك ٢ - ٣ نقاط من محلول  $KMnO_4$  تلون فوراً المحلول العديم اللون بلون وردي ، الأمر الذي يدل على وجود كمية من  $KMnO_4$  لم تتفاعل بعد . ويتضح مدى بطء سرعة التفاعل في البداية من أن اللون المذكور لا يزول إلا بعد مرور بضعة دقائق فقط . ويصبح زوال لون المحلول بعد إضافة نقاط أخرى من محلول برمنجنات البوتاسيوم أسرع فأُسرع ثم يزول فوراً في نهاية الأمر .

اختيار المادة الأصلية : يجب التأكد من نقاوة المادة الأصلية المختارة مهما كان نوعها . فإذا تبين أنها غير نقية إلى حد كاف وجب إعادة تبلورها قبل البدء بالعمل .

تعتبر أكسالات الصوديوم  $Na_2C_2O_4$  أفضل مادة من المواد الأصلية المذكورة أعلاه . فهي تتبلور بدون أن تمتص جزيئات من الماء ، وهي ليست استرطابية ويمكن بعد إعادة تبلورها أن تجفف في خزانة التجفيف عند الدرجة  $105^\circ C$  . ولا تتفكك  $Na_2C_2O_4$  إلا عند درجة حرارة أعلى من الدرجة  $240^\circ C$  . أما العيب الوحيد لهذه المادة ، فهي ذوبانيتها الضعيفة نسبياً (٣,٧ جم في ١٠٠ جم من الماء عند الدرجة  $20^\circ C$ ) .

لا يجوز تجفيف كل من حمض الأكساليك وأكسالات الأمونيوم في خزانة التجفيف بعد إعادة تبلورها وذلك لأنها قد يفقدان عندئذ قسماً من ماء التبلور . ويتم تجفيف كل من هاتين المادتين بأن تعصر بين ورقتي ترشيح ثم تنثر على ورقة أخرى مكونة عليها طبقة رقيقة حيث تترك لتجف . ويستمر التجفيف على هذا النوال إلى أن تتوقف بلورات المادة من الالتصاق بساق زجاجية جافة أثناء تحريكها .

تفقد بلورات حمض الأكساليك المائية عند تجفيفها ماء التبلور بسهولة أكبر منها عند بلورات أكسالات الأمونيوم المائية ، ولهذا لا ينصح عادة باستخدامها كمادة أصلية .

### بند ٣ - تقدير عيار محلول اليرمنجنات

**طرائق تقدير العيار :** إن تقدير عيار أى محلول كان ، بما في ذلك محلول اليرمنجنات ، يتم على غرار القياسات التحليلية الحجمية الأخرى بطريقتين هما :

١ - طريقة الماصة ؛

٢ - طريقة الوزنات المنفصلة .

فعند تقدير العيار بطريقة الماصة تذاب وزنة المادة (الموزونة على ميزان تحليلي) في كمية قليلة من الماء في دورق حجمي ثم يكمل حجم المحلول بالماء حتى العلامة الكائنة على عنق الدورق . يؤخذ بالماصة قسم معين من هذا المحلول ويعاير بالمحلول المراد تقدير عياره . وعند استخدام طريقة الوزنات المنفصلة لا تذاب الوزنة في دورق حجمي وإنما تذاب في دورق مخروطي وفي حجم من الماء اختياري ثم يعاير المحلول بأكمله .

### تقدير العيار بطريقة الماصة

**تحضير محلول أصلي من الأكسالات :** لتحضير محلول أصلي من الأكسالات يجب ، قبل كل شيء ، حساب الوزنة اللازمة لذلك . ولهذا الغرض يجب مكافئ الأكسالات بالطريقة العادية ثم يعين تركيز المحلول اعتماداً على القاعدة العامة المطبقة في جميع طرائق التحليل الحجمي ، والتي تنص على أن تراكيز المحاليل المتفاعلة يجب أن تكون متساوية تقريباً . إذن ، فعندما يحضر محلول من اليرمنجنات تركيزه قريب من ٠,١ ع ، فإن تركيز محلول الأكسالات يجب أن يكون قريباً من ٠,١ ع أيضاً .

إن اتباع هذه القاعدة يؤثر تأثيراً كبيراً على دقة نتيجة العمل . فلنفرض أن عيارية أحد المحلولين أكبر بعشر مرات من عيارية المحلول الآخر . عندئذٍ يلزم لمعايرة ١٠ ملل من محلول منها ١ ملل فقط من المحلول الآخر . ولنفرض أيضاً أنه ارتكب لدى قياس هذين الحجمين خطأ قدره نقطة واحدة ، أى حوالى ٠,٠٤ ملل . عندئذٍ يكون الخطأ لدى قياس الحجم مساوياً :

في حالة المحلول الأول :

$$\begin{array}{cc} 10 \text{ ml} & 100 \% \\ 0.04 \text{ ml} & x \% \end{array} \quad x = \frac{0.04 \times 100}{10} = 0.4 \%$$

في حالة المحلول الثانى :

$$\begin{array}{cc} 1 \text{ ml} & 100 \% \\ 0.04 \text{ ml} & x \% \end{array} \quad x = \frac{0.04 \times 100}{1} = 4 \%$$

ولما كانت دقة النتيجة التى حصل عليها بمعالجة معطيات عدة قياسات ، تتعين بدقة القياس الأقل صواباً ، لذا تظهر نتيجة القياس فى مثالنا هذا غير دقيقة تماماً . ولهذا يجرى القياس دوماً فى التحليل الحجمى فى ظروف تبلغ فيها الحجم المقاسة حوالى ٢٠ - ٢٥ ملل وتتساوى فيها تقريباً تراكيز المحاليل المتفاعلة .

حساب الوزنة : يتطلب تقدير عيار محلول البرمنجنات حجماً صغيراً من محلول الأكسالات يبلغ حوالى ١٠٠ ملل . إلا أنه يفضل تحضير ٢٥٠ ملل من هذا المحلول نظراً لأن الخطأ يقل عند قياس حجم أكبر . وتكون النتيجة أفضل من ذلك فيما لو حضرت محاليل بحجوم كبيرة ( ٥٠٠ - ١٠٠٠ ملل ) إلا أن ذلك يتطلب استهلاك كمية كبيرة من المادة .

نحسب وزنة أكسالات الأمونيوم اللازمة لتحضير ٢٥٠ ملل من محلول تركيزه ٠,١ ع تقريباً على غرار حساب وزنة الـ  $\text{KMnO}_4$  :

$$m = ENV \quad (\text{عند التعبير عن الحجم بالترتات})$$

أو

$$m = \frac{ENV}{1000} \quad (\text{عند التعبير عن الحجم بالمليترات})$$

$$E_{(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O} = 71.056 \approx 71$$

$$m = \frac{71 \times 0.1 \times 250}{1000} \approx 1.8 \text{ g}$$

وعملياً يجب أخذ وزن أقل من هذه الوزنة بقليل أى حوالى ١,٦ - ١,٧ جم نظراً لأن إذابة الوزنة المحسوبة بدون تسخين تتطلب وقتاً طويلاً.

إذابة الأكسالات : يحضر محلول الأكسالات على النحو التالى :

- ١- يدخل فى فوهة دورق حجمى نظيف قع صغير نظيف ذو ساق قصيرة .
- ٢- توضع زجاجة ساعة على كفة ميزان كيميائى تكنيكى ويوزن عليها ١,٦ جم من المادة الأصلية المعاد تبلورها حديثاً (أكسالات الأمونيوم) .
- ٣- توزن زجاجة الساعة مع الوزنة على ميزان تحليلى ثم تنقل الوزنة إلى الدورق الحجمى عن طريق القمع ويعاد وزن الزجاجة مع ما تبقى عليها من الوزنة . تدون جميع المعطيات فى دفتر المختبر .
- ٤- يغسل القمع جيداً بتيار من الماء . وقبل رفع القمع يغسل سطح ساقه الخارجى فوق الدورق أيضاً . وعندما ينسد ساق القمع بالوزنة ويتوقف مرور الماء فيه تدفع الوزنة إلى الدورق بساق زجاجة قطرها ١,٥ - ٢ ملم ثم تشطف الساق بالماء بعدئذ . هذا ويجب أن يستهلك ١٠٠ - ١٥٠ ملل من الماء لتشطف القمع .
- ٥- يخفض الدورق بمحرك دائرية (ويراعى عندئذ ألا يصل المحلول إلى مستوى أعلى من علامة التدريج الموجودة فى عنق الدورق) حتى تنوب الوزنة كلياً .
- ٦- بكل حجم المحلول بالماء المقطر (من زجاجة الغسل أو زجاجة مزودة بصنبور تفريغ زجاجى) حتى يصل هلاله إلى مستوى أخفض من مستوى العلامة بـ ٥ سم .
- ٧- ينقط الماء بالماصة فى الدورق نقطة فنقطة حتى يمس القسم السفلى من هلال

السائل. علامة التدرّيج. وهنا يجب اتباع القواعد المذكورة على الصفحتين ١٢٧ و ١٢٨ .

٨- عندما تبقى نقاط من الماء على القسم الأعلى من علامة التدرّيج في عتق الدورق ، فإنه يجب إزالتها بورقة ترشيح ملفوفة على شكل أنبوب . وبعد ذلك تسد فوهة الدورق بسدادة (يفضل استعمال دوارق ذات سدادات مسنّرة) .

٩- يخلط المحلول بخفض الدورق مدة ٣ - ٥ دقائق .

١٠- إذا حدث عند إكمال حجم المحلول أن وصل مستوى الماء إلى نقطة أعلى من علامة التدرّيج وجب إعادة العمل من جديد مبتدئين بغسل الدورق . وهذا ما يجب القيام به أيضاً عندما يحدث أن المحلول لم يترك قبل أخذ عينة منه .

ملء السحاحة : تهيأ السحاحة كما هو مبين على الصفحة ١٣١ ، بعد الانتفاء من تحضير محلول المادة الأصلية . وتجدر الإشارة إلى أن البرمنجنات تؤكسد المطاط ، لذا لا يجوز في هذه الحالة استعمال سحاحة ذات وصلة من المطاط . فالتعامل بجميع المحاليل المؤكسدة يجب أن يتم فقط في سحاحات مزودة بصنبور زجاجي .

وفي حال استعمال السحاحة لأول مرة يجب اختبارها سلفاً (انظر ص ١٤٣) وتعيين حجم النقطة منها (انظر ص ١٣٣) .

تشطف جذران السحاحة المعدة للعمل بـ ٥ - ١٠ ملل من محلول البرمنجنات ويسمح لهذه الكمية بالمرور خلال الصنبور بحيث تمتلئ استطلاة السحاحة الواقعة تحت الصنبور بمحلول البرمنجنات . وتعاد عملية الشطف بمحلول البرمنجنات مرة أو مرتين .

وإذا لم تشطف السحاحة المبللة بالماء بعد غسلها وملئت مباشرة بمحلول البرمنجنات ، فإن تركيز هذا المحلول سينخفض قليلاً من جراء الماء المتبق في السحاحة ، وسيختلف عندئذ هذا التركيز عن تركيز المحلول الأصلي الموجود في الزجاجية .

وأخيراً تملأ السحاحة بمحلول البرمنجنات إلى نقطة أعلى قليلاً من تدريجة الصفر وتسد فوهتها العليا بسدادة .

وعند تقدير عيار محلول البرمنجنات تجري المعايرة « من المختزل إلى المؤكسد » أى تسكب فى الدورق أولاً كمية معلومة من محلول الأكسالات ثم يضاف إليها من السحاحة محلول البرمنجنات . ويمقتضى ذلك تؤخذ ثلاثة دوارق مخروطية وينقل إلى كل منها بالماصة من الدورق الحجمى ٢٠ أو ٢٥ ملل من محلول الأكسالات الجاهز . ولتحقيق ذلك تغمر الفتحة الضيقة للماصة التنظيفة فى محلول الأكسالات الموجود فى الدورق الحجمى ويشفط قليل من هذا المحلول يكفى لملء نصف السحاحة تقريباً . تغلق الفتحة العلوية للماصة بالسبابة وتقلب الماصة رأساً على عقب وباتجاهات مختلفة بغية شطف جدرانها بالمحلول ، ثم يطرح محلول الغسل هذا جانباً . وبعد ذلك تنقل بهذه الماصة من الدورق الحجمى إلى الدوارق المخروطية المعدة للعمل ، الكمية المذكورة أعلاه من محلول الأكسالات .

هذا ويجب التأكد من حجم الماصة قبل استعمالها .

وبعد نقل محلول الأكسالات إلى الدوارق ينبغى تحقيق الشروط التى يجرى عندها التفاعل بين الأكسالات والبرمنجنات كلياً : فالشرط الأول هو أن يكون وسط التفاعل حمضياً ، أما الشرط الثانى فهو أن تكون درجة حرارة المحلول المعاير حوالى ٦٠° م .

وكما ندل التجربة ، فإن حمضية المحلول المعاير يجب ألا تقل عن ٠,٥ ع . أما وجود فائض قليل من الحمض فلن يسبب إلى تفاعل أكسدة الأكسالات . ولتحضير تركيز كهذا يجب أخذ ١٠ ملل من محلول حمض الكبريتيك ذى التركيز ٤ ع لكل ٢٥ ملل من محلول الأكسالات ذى التركيز ٠,١ ع . ففى هذه الحالة يصبح التركيز فى نهاية المعايرة مساوياً :

$$\frac{4 \times 10}{60} \approx 0.7 \text{ N}$$

حيث يرمز الرقم ٦٠ إلى الحجم الكلى للمحلول فى نهاية المعايرة (٢٥ ملل من كل من محلولي الأكسالات والبرمنجنات و ١٠ ملل من الحمض) .

ويجب الانتباه لدى إجراء المعايرة بالبرمنجنات إلى أن هذه الأخيرة تتفكك مطلقة الأكسجين بسهولة نسبية عند تسخينها بشدة فى المحاليل الحمضية التى يزيد

تركيزها عن ٠.٠٥ ع وفي وجود الأيونات  $Mn^{2+}$  (وجود  $MnO_2$  أيضا) التي تتجمع أثناء عملية اختزال البرمنجنات ، ويؤدي ذلك إلى تغير كبير في قيمة العيار. ولهذا ينبغي التأكد من عيار البرمنجنات دورياً.

تقاس الكمية اللازمة من حمض الكبريتيك في أسطوانة مدرجة ثم تسكب في آن واحد في الدوارق الثلاثة. وبعد ذلك يسخن أحد الدوارق حتى الدرجة ٦٠°م تقريباً. وهنا لا ينصح بغلي المحلول نظراً لأن حمض الأكساليك يتفكك جزئياً عندئذ.

تثبيت مستوى المحلول في السحاحة عند تدرج الصفر: يثبت مستوى محلول البرمنجنات في السحاحة عند تدرج الصفر بينما يسخن محلول الأكسالات في الدورق. ويتم ذلك بتنقيط محلول البرمنجنات من السحاحة في وعاء يوضع تحتها ويتابع التنقيط إلى أن ينطبق مستوى المحلول على تدرج الصفر. ولما كان محلول البرمنجنات ملوناً فإن وضع مستوى السائل عند تدرج الصفر وكذلك قراءة التدرجات لا تعين بتقعر هلال السائل وإنما بخافة المحلول العلوية.

معايرة الأكسالات: يوضع الدورق الحاوي على محلول الأكسالات المحمض والساخن تحت السحاحة بحيث يدخل طرفها السفلي في عنق الدورق بمقدار ١ سم تقريباً. ولمراقبة تغير لون المحلول بصورة جيدة توضع تحت الدورق ورقة بيضاء.

تجرى المعايرة الأولى بسرعة حيث تسح من السحاحة دفعات من المحلول حجم كل منها ١ ملل. ويسمح بذلك نظراً لأن الحجم اللازم من محلول البرمنجنات غير معلوم في أول الأمر كما أن إضافة حجم كبير من المحلول نقطة فنقطة يستغرق وقتاً طويلاً.

يبرد المحلول الموجود في الدورق بسرعة عند إضافة محلول البرمنجنات البارد أثناء المعايرة. ولهذا يسخن الدورق كلما برد. فيسخن عادة المحلول المعايير مرتين في بداية ونهاية المعايرة. وتوقف المعايرة عندما يتلون المحلول في الدورق من جراء إضافة دفعة من محلول البرمنجنات ولا يزول التلون. يسجل الحجم المستهلك من محلول البرمنجنات في دفتر المخبر مع الإشارة إلى أن هذا الحجم أكبر من الحجم الحقيقي اللازم للمعايرة.

وتدل المعايرة الأولى السريعة على الحجم التقريبي من محلول البرمنجنات اللازم للمعايرة .

وبعد الانتهاء من المعايرة الأولى يسخن محلول الأكسالات في الدورق الثاني وتملاً السحاحة بمحلول البرمنجنات حتى تدرججة الصفر .

وفي المعايرة الثانية يسح المحلول من السحاحة بسرعة بحيث يتساقط في الدورق على شكل نقاط منفصلة . فإذا دلت المعايرة الأولى ، مثلاً ، على أن المحلول الموجود في الدورق قد بقي عديم اللون بعد إضافة ٢٣ ملل من البرمنجنات ثم تلون بعد إضافة المليمتر الرابع والعشرين ، فإن المعايرة الثانية تجرى بسرعة حتى الحجم ٢٣ ملل . وبعد ذلك يسخن الدورق من جديد ثم تتابع المعايرة حيث يضاف محلول البرمنجنات نقطة فنقطة . وبعد إضافة كل نقطة ينخفض الدورق بحركة دائرية دون رفعه عن الطاولة ولا تضاف النقطة التالية إلا بعد زوال لون المحلول المعابر تماماً .

وإذا علقت على جدران الدورق الداخلية نقاط من محلول البرمنجنات وجب دفعها إلى المحلول بتيار من الماء المقطر الساخن من زجاجة الغسل . وهنا يجب أن ندرك تماماً أن إضافة الماء المقطر للمحلول المعابر لن يؤثر على الكمية اللازمة من محلول البرمنجنات . فبالرغم من أن تركيز الأكسالات سينخفض من جراء التخفيف ، إلا أن الكمية الوزنية منه لن تتغير ، وبالتالي ، فإن كمية البرمنجنات اللازمة للمعايرة ستبقى على حالها .

ولدى إجراء المعايرة يجب أن تتقن جيداً عملية غلق صنوبر السحاحة في اللحظة التي تنفصل عندها النقطة عن فوهة السحاحة . والغرض من ذلك هو منع النقطة التالية من البقاء عالقة على فوهة السحاحة ، حيث يكون حجمها قد دخل في حساب الحجم الكلي المقروء على السحاحة .

ويحتاج الأمر في بعض الحالات إلى إضافة نصف نقطة من السحاحة لتحقيق ذلك فيفتح الصنوبر قليلاً بحيث تعلق على فوهة السحاحة نقطة غير مكتملة ثم يغلق الصنوبر وتنقل هذه النقطة إلى الجدار الداخلي لعنق الدورق حيث تجرف من هناك إلى المحلول بتيار من الماء المقطر .



تنهى المعايرة في اللحظة التي يتلون فيها المحلول في الدورق بلون وردى باهت .  
ويقرأ الحجم فوراً على السحاحة . وإذا جرت المعايرة ، لسبب ما ، بسرعة حتى  
النهاية فإنه يجب قبل القراءة وتعيين الحجم الانتظار مدة ٣٠ ثانية كي يسيل المحلول  
على جدران السحاحة فيرتفع مستواه قليلاً .

ولضمان عدم تكرار المعايرة وتفادى فساد المحلول وضبايح الوقت سدى يفضل  
أن تغمس في المحلول المعاير ماصة كروية (انظر الشكل ٤٣ ، ب ، ج) مما  
يساعد على إجراء المعايرة بسرعة أكبر . فعندما يتلون المحلول في الدورق بلون ثابت  
ترفع الماصة عدة مرات فوق سطح المحلول ويترك السائل الموجود فيها يسيل  
بأكمله ، فيزول لون المحلول . وتنتهي عملية المعايرة بإضافة البرمنجنات نقطة فقطعة  
بعد رفع الماصة . ويمكن تطبيق هذه الوسيلة في طرائق المعايرة الأخرى أيضاً .

قراءة الحجم على السحاحة : يراعى أن تصل دقة القراءة إلى أجزاء من المئة  
من المليلتر علماً بأن الأجزاء المئوية تقرأ بالعين المجردة .

ويجب التقيد أثناء القراءة بالقاعدة التالية وهي أن عين الناظر لحظة القراءة  
يجب أن تقع في مستوى المحلول في السحاحة (انظر الشكل ٦١) .

وإذا نظر إلى المحلول من الأسفل إلى الأعلى لحظة تثبيت مستواه عند تدريجية  
الصففر ثم تمت القراءة بوضع صحيح للعين في نهاية المعايرة حيث ينخفض مستوى  
المحلول في السحاحة ، فإنه قد يرتكب خطأ فادح في حساب حجم السائل  
عندئذ .

بعد معايرة المحلول في الدورق الثاني ، يعاير بطريقة مماثلة تماماً في الدورقين  
الثالث والرابع . فإذا اختلفت نتائج هذه المعايرات بعضها عن البعض ببضعة  
أجزاء مئوية من المليلتر اعتبرت المعايرة منتهية ويشرع بعدئذ في الحساب حيث يؤخذ  
متوسط القيم الثلاث الأخيرة .

وغالباً ما تختلف نتائج المعايرة بعضها عن البعض بأكثر من ٠,٠٥ ملل . ففي  
هذه الحالة تنقل بالماصة إلى دورق نظيف عينة خامسة من محلول الأكسالات  
وتعاير مرة أخرى . وتكرر هذه العملية حتى الحصول على ثلاث نتائج لا يزيد  
الاختلاف فيها بينها عن ٠,٠٥ ملل .

**حساب العيار :** لنفرض أنه تم الحصول من معايرة العينات الخمس من محلول الأكسالات على النتائج التالية :

المعايرة الأولى	٢٤ ملل (غير دقيقة)
المعايرة الثانية	٢٣.٤٥ ملل
المعايرة الثالثة	٢٣.٧٥ ملل (تخفف)
المعايرة الرابعة	٢٣.٥٠ ملل
المعايرة الخامسة	٢٣.٤٧ ملل

يساوى مجموع المعايرات الثانية والرابعة والخامسة ٧٠,٤٢ ملل والقيمة المتوسطة لها هي ٧٠,٤٢ : ٣ = ٢٣,٤٧ ملل . وبحسب العيار بناء على هذه القيمة المتوسطة ، أما نتيجتا المعايرتين الأولى والثالثة فهملان ولا تدخلان في عملية الحساب .

يعين أولاً تركيز المحلول المخضر من الأكسالات ثم يحسب تركيز محلول البرمنجنات من نتيجة معايرة محلول الأكسالات به . هذا وتلصق على زجاجة المحلول المخضر بطاقة يذكر فيها نوع المحلول وقيم  $N$  و  $T$  و  $K$  العائدة له وتاريخ تحضيره واسم المخضر .

**مثال ١ :** لتقدير عيار محلول من البرمنجنات ، أخذت وزنة قدرها ١,٦٥٤٠ جم من  $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$  وأذيت في دورق حجمي سعته ٢٥٠ ملل . ولقد لزم لمعايرة ٢٥ ملل من هذا المحلول ٢٣,٨٥ ملل من محلول البرمنجنات المذكور . احسب تركيز محلول البرمنجنات .

لتعيين عيار محلول الأكسالات يجب تقسيم قيمة وزنة الأكسالات على الحجم المذاب فيه :

$$T_{(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O} = \frac{1.6540}{250}$$

ولإيجاد عيارية (نظامية) هذا المحلول يجب ضرب عياره في ١٠٠٠ (وهذا يدل على عدد جرامات المادة الموجودة في لتر من المحلول) ثم تقسيم الناتج على المكافئ الجرامى لهذه المادة :

$$N_{(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O} = \frac{T_{(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O} \times 1000}{71.06} = \frac{1.6540}{250} \times \frac{1000}{71.06} = \frac{1.6540 \times 4}{71.06} = 0.09311$$

أما عيارية محلول البرمنجنات فتحسب اعتماداً على العلاقة بين عيارية وحجم كل من هذين المحلولين :

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{V_2}{V_1}$$

ويكون في مثالنا هذا :

$$\frac{N_{(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}}}{N_{\text{KMnO}_4}} = \frac{V_{\text{KMnO}_4}}{V_{(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}}} ; \quad \frac{0.09311}{N_{\text{KMnO}_4}} = \frac{23.85}{25}$$

وعوضاً عن علاقة التناسب المذكورة أعلاه يمكن للقرض نفسه الاستعانة بالمساواة الناتجة منها :

$$N_1 V_1 = N_2 V_2$$

ويكون في حالة مثالنا :

$$0.09311 \times 25 = N_{\text{KMnO}_4} \times 23.85$$

ومنه :

$$N_{\text{KMnO}_4} = \frac{0.09311 \times 25}{23.85} = 0.09757$$

ونحسب الآن كلا من معامل التصحيح وعيار المحلول :

$$K_{\text{KMnO}_4} = \frac{0.09757}{0.1} = 0.9757 \rightarrow 0.1 \text{ n}$$

$$T_{\text{KMnO}_4} = \frac{0.9757 \times 0.1 \times E_{\text{KMnO}_4}}{1000} = \frac{0.9757 \times 31.61 \times 0.1}{1000} = 0.003084 \text{ g/ml}$$

### تقدير العيار بطريقة الوزنات المنفصلة

يمكن تقدير عيار محلول  $\text{KMnO}_4$  بطريقة الوزنات المنفصلة أيضاً ، وتتلخص هذه الطريقة في إذابة الوزن ليس في دورق حجمي ، وإنما في دورق مخروطي ،

وفي حجم اختياري من الماء ثم معايرة هذا الحجم بأكمله . والوزنة في هذه الحالة يجب أن تساوى تقريبا كتلة تلك الكمية من المادة التي تؤخذ للمعايرة في الطريقة السابقة أى ٠,١ من الوزنة المذابة في دورق حجمي سعته ٢٥٠ ملل .

مثال ٢ : احسب الوزنة التقريبية من أكسالات الصوديوم اللازمة لتقدير عيار محلول من البرمنجنات تركيزه ٠,٠٥ ع وذلك بطريقة الوزنات المنفصلة علما بأنه يلزم لمعايرتها حوالى ٢٥ ملل من محلول  $\text{KMnO}_4$  .

بما أن ٢٥ ملل من محلول  $\text{KMnO}_4$  ذى التركيز ٠,٠٥ ع تكافئ ٢٥ ملل من محلول  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  ذى التركيز ٠,٠٥ ع ، لذا يكون :

$$m = \frac{E_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} \times 0.05 \times 25}{1000} = \frac{67 \times 0.05 \times 25}{1000} \approx 0.08 \text{ g}$$

**طريقة المعايرة :** من الطبيعى فى العمل التجريبي ألا يكون المرء واثقا من صحة نتيجة تعطيها معايرة وزنة واحدة فقط . ولهذا تؤخذ دوما عدة وزنات من المادة الأصلية (٣ - ٤ وزنات) ، أو كما يقال ، «سلسلة من الوزنات» .  
وعوجب هذه الطريقة توضع ثلاث وزنات موزونة على ميزان تحليلي في ثلاثة دوارق مخروطية مرقمة سعة كل منها ٢٥٠ ملل .

وللإسراع في عملية الوزن يستخدم هنا أنبوب اختبار ذو سدادة مسنفرة (انظر الشكل ٢) بدلا من زجاجة ساعة. فتوزن فيه أولا على ميزان كيميائي تكنيكي كمية المادة اللازمة للوزنات الثلاث ثم يوزن الأنبوب نفسه على ميزان تحليلي . وبعد ذلك يفرغ في الدورق ذى الرقم ١ حوالى  $\frac{1}{3}$  الوزنة (التقدير بالعين) ثم يوزن الأنبوب من جديد . وتكون عندئذ كتلة الوزنة في الدورق رقم ١ مساوية الفرق بين الوزنين الأول والثاني . وبطريقة مماثلة تفرز الوزنة الثانية ثم الثالثة . وفي هذه الطريقة تؤخذ الوزنات الثلاث بعد إجراء أربع عمليات وزن وليس ست عمليات كما هو مألوف .

يضاف في كل دورق ٥٠ - ١٠٠ ملل من الماء و ١٠ ملل من محلول  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ذى التركيز ٢ ع .

وتجرى المعايرة كما في الحالة الأولى ، ولكن يبدأ بمعايرة أصغر وزنة بين الوزنات ثم معاير الوزن الأكبر فالأكبر . وهذا الترتيب مريح جداً نظراً لأنه عند معايرة الوزن التالية يمكن أن يضاف بسرعة وبدفعة واحدة حجم من محلول الرمنجنات يعادل الحجم المستهلك في معايرة الوزن السابقة ، ثم تتابع المعايرة بعد ذلك ببطء وحذر .

**حساب العيار :** عند تطبيق طريقة الوزنات المنفصلة يختلف حساب العيار قليلاً عما هو عليه سابقاً وذلك لأن القيم المعلومة في هذه الحالة هي الحجم المستهلك من محلول الرمنجنات وكتلة وزنة الأكسالات . ولهذا لا تستخدم هنا نسبة الحجم وإنما تستخدم نسبة المكافئات ، أى :

$$\frac{E_{Na_2C_2O_4}}{Na_2C_2O_4 \text{ وزنة}} - \frac{E_{KMnO_4}}{x \text{ g } KMnO_4}$$

$$x = \frac{Na_2C_2O_4 \text{ وزنة} \times E_{KMnO_4}}{E_{Na_2C_2O_4}} = a \text{ g}$$

$$T_{KMnO_4} = \frac{a}{V_{KMnO_4}}$$

#### مقارنة طريقتي تقدير العيار

لطريقتي تقدير العيار مزايا وعيوب . فطريقة الماصة أسرع من طريقة الوزنات المنفصلة نظراً لأن أخذ المحلول بالماصة يستغرق وقتاً أقل بكثير منه أثناء وزن الوزنات المنفصلة . بيد أن استعمال أداتين حجميتين زائدتين (بالمقارنة مع الطريقة الثانية) ، هما الماصة والدورق الحجمي ، يخفض دقة نتيجة التحليل وبخاصة عندما يقوم بالعمل محلل كيميائي مبتدئ ذو خبرة قليلة . ولهذا ، فإن طريقة الوزنات المنفصلة ، التي لا تستخدم فيها الماصة ، أكثر دقة ، وبخاصة عند أخذ وزنات كبيرة تتطلب معايرتها حجوماً كبيرة من المحلول القياسي .

## بند ٤ - كيفية التسجيل في دفتر المخبر

يتم ، بوجه عام ، تسجيل العمليات التحليلية الحجمية في دفتر المخبر على غرار التسجيل المتبع في التحليل الوزني . ونورد أدناه نموذجاً لهذا التسجيل .

نموذج للتسجيل في دفتر المخبر

العملية رقم:- تحضير المحلول الاصلى من  $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$

### I - سير العمل

تقل كليا وزنة  $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$  الموزونة على ميزان تحليلي إلى دورق حجمي وتذاب في الماء ، ثم يكمل حجم المحلول بالماء المقطر حتى علامة التدرج الظاهرة على حلق الدورق .

### II - الحسابات التمهيدية

للمعطيات الأصلية :

حجم الدورق الحجمي ٢٥٠ ملل .

$$E_{H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O} \approx 63.03$$

$$N_{H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O} = N_{KMnO_4} \approx 0.1$$

حساب قيمة الوزنة

$$m = \frac{63.03 \times 0.1 \times 250}{1000} \approx 1.6 \text{ g}$$

$$\begin{array}{r} 6.3 \\ - 4 \\ \hline 2.3 \\ - 2.0 \\ \hline 0.3 \\ - 0.3 \\ \hline 0.0 \end{array} \quad \begin{array}{l} 4 \\ 1.57 \approx 1.6 \end{array}$$

### III - محضر التحليل

- ١ - كتلة الوزنة مقدرة على ميزان كيميائي تكتيكي ..... ١.٦ جم
- ٢ - كتلة زجاجة الساعة مع الوزنة مقدرة على ميزان تحليلي ١١.٨٤٩٢ جم
- ٣ - كتلة زجاجة الساعة مع بقايا الوزنة عليه ..... ١٠.٢٣٨٤ جم
- ٤ - الوزنة ..... ١.٦١٠٨ جم

#### ١٧ - حساب النتيجة

حساب عيار محلول من  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  :

$$T_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = \frac{1.6108}{250} = 0.006445 \text{ g/ml}$$

حساب عيارية محلول  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

$$\begin{array}{rcl} \log 1.6108 & = & 0.2071 \\ - \log 250 & = & 2.3979 \\ \hline \log x_1 & = & 3.8092 \\ + \log 1000 & = & 3 \end{array}$$

$$\begin{array}{rcl} & 0.8092 & \\ - \log 63.03 & = & 1.7995 \end{array}$$

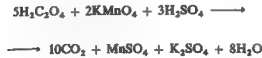
$$\begin{array}{rcl} \log x_2 & = & 1.0097 \\ x_1 & = & 0.006445 \\ x_2 & = & 0.1023 \end{array}$$

$$\begin{aligned} N_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} &= \frac{T \times 1000}{E_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}} = \\ &= \frac{1.6108 \times 1000}{250 \times 63.03} = 0.1023 \end{aligned}$$

العملية رقم = : تقدير عيار اليرمونات

#### ١ - سير العمل

بمخمس ٢٥ ملل من المحلول الأصل لـ  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  بمحلول من حمض الكبريتيك تركيزه ٤ ع ويسخن المحلول ثم يمايز بمحلول اليرمونات المراد تقديره حتى ظهور لون وردي باهت .  
معادلة التفاعل :



#### ١١ - الحسابات التفهيدية

حساب الحجم اللازم من محلول  $\text{H}_2\text{SO}_4$

تركيز  $\text{H}_2\text{SO}_4$  : ٤ ع

تركيز الحمض في المحلول الممايز : ١٠,٥ ع

حجم المحلول في الدورق في نهاية المعايرة : ٦٠ ملل

ومنه :

$$0.5 = \frac{4 \times x}{60} \quad x = \frac{0.5 \times 60}{4} = 7.5 \text{ ml}$$

تستهلك كمية قليلة من  $\text{H}_2\text{SO}_4$  في التفاعل مع الكرواشف ، ولهذا يؤخذ حجم من محلول الحمض أكبر يقليل من الحجم المحسوب أعلاه : ١٠ ملل .

### III - محضر التحليل

- ١ - حجم المحلول الأصلي  $H_2C_2O_4$  ..... ٢٥ مل
- ٢ - حجم محلول البرمنجنات المستهلك في المعايرة الأولى ..... ٢٤ مل
- ٣ - حجم محلول البرمنجنات المستهلك في المعايرة الثانية ..... ٢٤,١٧ مل
- ٤ - حجم محلول البرمنجنات المستهلك في المعايرة الثالثة ..... ٢٤,١٧ مل
- ٥ - حجم محلول البرمنجنات المستهلك في المعايرة الرابعة ..... ٢٤,١٥ مل
- ٦ - الحجم المتوسط .....

$$\begin{aligned}
 & \log 0.1023 = 1.0097 \\
 + & \log 25 = 1.3979 \\
 \hline
 & 0.4076 \\
 - & \log 24.15 = 1.3829 \\
 \hline
 & \log x_1 = 1.0247 \\
 & x_1 = 0.1058 \\
 & \log 0.1058 = 1.0247 \\
 + & \log 31.61 = 1.4998 \\
 \hline
 & 0.5245 \\
 - & \log 1000 = 3 \\
 \hline
 & \log x_2 = 3.5245 \\
 & x_2 = 0.003346
 \end{aligned}$$

### IV - حساب حيار محلول $KMnO_4$

المعطيات اللازمة :

$$E_{KMnO_4} = 31.61 \quad \log E_{KMnO_4} = 1.4998$$

الحساب :

$$N_{KMnO_4} = \frac{0.1023 \times 25}{24.15} = 0.1058$$

$$K_{KMnO_4} = \frac{0.1058}{0.1} = 1.058 \longrightarrow 0.1 \text{ n}$$

$$T_{KMnO_4} = \frac{0.1058 \times 3161}{1000} = 0.003346 \text{ g/ml}$$

### V - يومية التحليل

تم العمل بتاريخ : ١٩٧٩ - ٥

واستغرق : - ساعة



## بند ٥ - تقدير الأكسالات

ينقل كلياً محلول الأكسالات المقدم من قبل الأستاذ أو المحضر إلى دورق حجمي ويخفف حتى علامة التدرج مع التحريك المستمر. وتنقل بالماصة إلى دوارق المعايرة حجم معين من المحلول حيث تعابير بمحلول البرمنجنات عند تلك الشروط المتبعة أثناء تقدير العيار.

تجرى المعايرة الأولى ، كما في العمل السابق ، بسرعة ، أما المعايرات اللاحقة فتجرى بسرعة في البداية ثم يبطئ حيث يضاف محلول البرمنجنات في نهاية المعايرة نقطة فنقطة . وفي كل مرة تضاف النقطة التالية بعد زوال لون المحلول تماماً .

وتنتهى العملية بعد الحصول على نتائج ثلاث معايرات لا تختلف فيما بينها بأكثر من ٠,٠٥ ملل .

حساب نتيجة التقدير : يؤخذ متوسط القيم الثلاث التي لا تختلف بعضها عن بعض بأكثر من ٠,٠٥ ملل ثم يشرع في عملية الحساب .

وبما أن التقدير قد تم بطريقة الماصة ، لذا يجرى الحساب على أساس العلاقة التناسبية العكسية بين عيارية وحجم المحاليل في نقطة التكافؤ . ويكتب تناسب كما هو الحال أثناء حساب عيار محلول  $KMnO_4$  (انظر ص ١٦٧) مع فارق واحد هو أن التركيز المعلوم هناك هو تركيز محلول الأكسالات والتركيز المجهول هو تركيز البرمنجنات ، أما في هذه الحالة فيكون تركيز محلول الأكسالات مجهولاً .

## بند ٦ - تحليل حمض الأكساليك التجاري

تذاب وزنة الحمض في دورق حجمي . وتعابير أجزاء معينة من المحلول الناتج بمحلول البرمنجنات وتحسب نسبة الحمض بناء على المعطيات الحاصلة .

الحسابات التمهيدية : يجب أخذ وزنة من الحمض بحيث يتكون بعد اذابها في الدورق الحجمي محلول تركيزه ٠,١ ع تقريباً . وعندما يكون حجم الدورق ٢٥٠ ملل فإن وزنة  $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$  يجب أن تساوى :

$$m = \frac{E_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} \times 0.1 \times 250}{1000} = \frac{63.03 \times 0.1 \times 250}{1000} \approx 1.6 \text{ g}$$

ويتم حساب كمية الحمض اللازمة للمعايرة كما هو الحال عند تقدير عيار محلول البرمنجنات .

### التقدير بطريقة الماصة

توزن عينة حمض الأكسالات على زجاجة ساعة على ميزان كيميائي تكنيكي أولاً ثم على ميزان تحليلي . وتحسب الوزن الدقيقة من الفرق بين وزنين للزجاجة أي قبل وبعد نقل الوزن إلى الدورق الحجمي .

يفصل القمع الذي تنقل بواسطته الوزن إلى الدورق غسلاً جيداً بالماء المقطر ثم يضاف الماء في الدورق حتى علامة التدرج . وبعد تحريك المحلول جيداً تؤخذ منه بالماصة ثلاث عينات متساوية تسكب في ثلاثة دوارق مخصصة للمعايرة . تخمض هذه العينات بكمية محسوبة من الحمض وتسخن ثم تعاير بالبرمنجنات .

حساب نتيجة التقدير : يختلف حساب النتيجة هنا عن الحساب السابق في أنه لا يعطى في النهاية الكمية الوزنية من حمض الأكساليك وإنما يعطى نسبة الحمض في العينة ولهذا يجب فيما بعد ضرب القيمة الناتجة في ١٠٠ ثم التقسيم على قيمة الوزن .

مثال ١ : أذيت وزنة من حمض الأكساليك مقدارها ٣.٢٢٤٠ جم في دورق حجمي سعته ٥٠٠ ملل . ولزم لمعايرة ٢٥ ملل من هذا المحلول ٢٢.٨٠ ملل من محلول  $\text{KMnO}_4$  معامل تصحيحه  $0.1 \rightarrow 1.1220 = K$  . احسب نسبة  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  في العينة .

يظهر من شروط المثال أن التحليل يجري بطريقة الماصة ، ولهذا تحسب أولاً عيارية محلول حمض الأكساليك :

$$N_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = \frac{1.1220 \times 0.1 \times 22.80}{25}$$

وتساوى كمية حمض الأكساليك في لتر من المحلول :

$$m = N_{H_2C_2O_4} \times E_{H_2C_2O_4} = \frac{1.1220 \times 0.1 \times 22.80 \times 45.02}{25}$$

وهي تساوى في ٥٠٠ ملل من المحلول :

$$m_1 = \frac{m \times 500}{1000} = \frac{1.1220 \times 0.1 \times 22.8 \times 45.02 \times 500}{25 \times 1000}$$

وتعادل نسبة  $H_2C_2O_4$  في العينة :

$$3.2240 - 100 \%$$

$$m_1 - x$$

$$x = \frac{m_1 \times 100}{3.2240} = \frac{1.1220 \times 0.1 \times 22.8 \times 45.02 \times 500 \times 100}{25 \times 1000 \times 3.2240} = 71.44$$

#### التقدير بطريقة الوزنات المنفصلة

يتم العمل في هذه الحالة كما هو عليه أثناء تقدير عيار محلول البرمنجنات بطريقة الوزنات المنفصلة (ص ١٦٧) ، مع فارق واحد هو أنه عند حساب النتائج هنا تكون القيمة المعلومة هي تركيز محلول البرمنجنات ، أما القيمة المجهولة فهي نسبة  $H_2C_2O_4$  في الوزن .

ويجب أن يستهلك في معايرة الوزن كلها في هذه الحالة حوالى ٢٥ ملل من محلول البرمنجنات ذى التركيز ٠,١ ع . إذن يجب أن تحتوى الوزن على كمية من  $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$  تعادل كميته الموجودة في ٢٥ ملل من المحلول ذى التركيز ٠,١ ع :

$$m = \frac{63 \times 0.1 \times 25}{1000} \approx 0.16 \text{ g}$$

ولما كان من الضروري إجراء ٣ - ٤ معايرات ، لذا تؤخذ وزنة من الحمض أكبر من الرقم الناتج أعلاه .

يوزن في أنبوب اختبار صغير على ميزان كيميائي تكتيكي ٠.٥ جم من حمض الأكساليك المراد تحليله ، ثم يوزن الأنبوب مع الوزن على ميزان تحليلي . وينقل حوالي  $\frac{1}{10}$  للوزنة إلى دورق المعايرة الأول ذي الحجم ١٥٠ - ٢٠٠ ملل ثم يوزن الأنبوب من جديد . وبطريقة مماثلة تنقل وزنتان إلى الدورقين الآخرين . ويسكب في كل دورق ٥٠ ملل من الماء و ١٠ ملل من محلول  $H_2SO_4$  ذي التركيز ٤ ع . وأخيراً تجرى المعايرة بالطريقة العادية .

حساب نتيجة التقدير : لتسهيل الحساب ، يعين أولاً عيار محلول البرمنجنات بواسطة حمض الأكساليك ، ثم تحسب كمية  $H_2C_2O_4$  في الوزن وذلك بضرب قيمة العيار الناتج في حجم محلول البرمنجنات المستهلك في معايرة الوزن ، وأخيراً تحسب نسبة الحمض .

#### ٧ - تقدير $Fe^{2+}$ في مركبات الحديدوز

تفاعل أكسدة الأيون  $Fe^{2+}$  بالبرمنجنات : تتأكسد مركبات الحديدوز بسهولة بالبرمنجنات في وسط حمضي :



تتحول الأيونات  $Fe^{2+}$  أثناء الأكسدة إلى الأيونات  $Fe^{3+}$  حيث تفقد إلكترونات واحدة ، ولهذا فإن مكافئ مركب الحديدوز يساوى في عمليات الأكسدة والاختزال الوزن الجزيئي للمركب مقسوماً على عدد ذرات الحديد الداخلة في جزيئه . وبناء على ذلك ، يساوى مكافئ  $FeSO_4$  أو  $FeCl_2$   $M:1$  أما مكافئ  $Fe_2(SO_4)_3$  أو  $Fe_2O_3$  فيساوى  $M:2$  .

ويساوى الجهد القياسي للجملة  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  ، ٠.٧٧ فولت . أما جهد الجملة  $MnO_4^-/Mn^{2+}$  فيساوى ١.٥٢ فولت ، ومن هنا يساوى الفرق بين الجهدين ١.٥٢ - ٠.٧٧ = ٠.٧٥ فولت .

هذا ويجرى التفاعل في وسط حمضي دون تسخين .

- أكسدة الأيونات  $Fe^{2+}$  بأكسجين الهواء : تتأكسد الأيونات  $Fe^{2+}$  بسهولة

بأكسجين الهواء أيضاً . ولهذا ترتكب عادة أخطاء كبيرة أثناء تقدير الحديد بطريقة الأكسدة والاختزال .

فلتفادى هذه الظاهرة ، ينبغي أن تجرى القياسات الدقيقة لأيونات الحديدوز في تيار من ثاني أكسيد الكربون أو النتروجين . ومن الممكن أيضاً أن توضع في دورق المعايرة قطع من الكالسيت أو الرخام لا تحتوى على مختزلات ، فينتقل منها تحت تأثير الحمض ثاني أكسيد الكربون ، الذى يطرد الهواء من الدورق ، ويحصى المحلول جيداً من الأكسدة .

### تقدير $Fe^{3+}$ في الكبريتات

يتم تقدير أيونات الحديدوز في محلول ملح مور  $FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$  أو  $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  على غرار تقدير الأكسالات .

وتغير اللون لحظة انتهاء المعايرة هنا لا يكون من عديم اللون إلى لون وردى ضعيف كما هو الحال أثناء معايرة الأكسالات ، وإنما يتغير من لون أخضر فاتح (وهو لون محلول ملح الحديدوز) إلى لون وردى ذهبي (وهو مزيج من اللون الأصفر البرتقالى لمحلول ملح الحديدك ، واللون الوردى الضعيف الناجم عن وجود فائض قليل من البرمنجنات) .

ولا يجوز أن يبقى المحلول المراد تقديره فترة طويلة في الهواء ، وذلك لتفادى حدوث أكسدة جزئية لأيونات  $Fe^{2+}$  بالأكسجين . ولهذا يجب أن تجرى المعايرة بسرعة .

ويكون تغير اللون أكثر وضوحاً عندما تجرى المعايرة في وجود حمض الفوسفوريك ، الذى يربط الأيونات المتكونة  $Fe^{3+}$  في معقد عديم اللون يزيح توازن التفاعل نحو اليمين .

**طريقة العمل :** عندما يراد تقدير الحديد (II) في أملاحه تحسب أولاً الوزن ، التى تتعلق بسعة الدورق الحجمى (في حال استخدام طريقة الماصة) وتركيز محلول البرمنجنات المستعمل .

تنقل الوزن اللازمة من كبريتات الحديدوز إلى دورق حجمي عن طريق قمع ذي ساق واسعة ، ويضاف إليها محلول من حمض الكبريتيك تركيزه ١ ع حتى يملأ  $\frac{3}{4}$  حجم الدورق . ففي الماء المقطر تذوب كبريتات الحديدوز بصعوبة ، مكونة راسباً من الملح الأساسي . ينفذ المحلول الناتج ويترك ليبرد ثم يضاف إليه الماء حتى علامة التدرج ويخلط جيداً بعد ذلك .

هذا ونجرب المعايرة وبعدها الحساب بالطريقة العادية .

حساب نتيجة التحليل : لنفرض أنه أخذت من عينة الملح مور وزنة قدرها ٧,٨٥٠٠ جم وأذيت في دورق حجمي سعته ٥٠٠ ملل . ولقد لزم لمعايرة ٢٥ ملل من هذا المحلول ١٩,٠٤ ملل من محلول  $\text{KMnO}_4$  ذي العيار ٠,٠٠١٦١٦ جم/ملل . احسب نسبة الحديد في العينة .

لقد طبقت طريقة الماصة في عملية التقدير هذه ، لذا يجري الحساب انطلاقاً من عيارية وحجم كل محلول من المحلولين .

فلحساب نسبة الحديد في العينة يحول أولاً  $T_{\text{KMnO}_4}$  إلى العيارية :

$$N_{\text{KMnO}_4} = \frac{T_{\text{KMnO}_4} \times 1000}{E_{\text{KMnO}_4}} = \frac{0.001616 \times 1000}{31.608}$$

وبعد ذلك تحسب عيارية المحلول المدروس (بالنسبة إلى الحديد) :

$$\frac{N_{\text{KMnO}_4}}{N_{\text{Fe}^{2+}}} = \frac{V_{\text{Fe}^{2+}}}{V_{\text{KMnO}_4}} \quad N_{\text{Fe}^{2+}} = \frac{0.001616 \times 1000 \times 19.04}{31.61 \times 25}$$

ففي لتر واحد من المحلول يوجد من  $\text{Fe}^{2+}$  ما يلي :

$$m_1 = N_{\text{Fe}^{2+}} \cdot E_{\text{Fe}^{2+}} = \frac{0.001616 \times 1000 \times 19.04 \times 55.85}{31.61 \times 25}$$

ويوجد من الأيونات  $Fe^{2+}$  في الوزن المأخوذة من العينة (الموجودة في ٥٠٠ ملل من المحلول) :

$$m_2 = \frac{m_1 \times 500}{1000}$$

ومن هنا تساوى نسبة الحديد (x) في العينة

$$x = \frac{m_2 \times 100}{7.8500} = \frac{0.001616 \times 1000 \times 19.04 \times 55.85 \times 500 \times 100}{31.61 \times 25 \times 1000 \times 7.8500} =$$

$$= \frac{0.1616 \times 19.04 \times 55.85 \times 20}{31.61 \times 7.8500} = 13.85$$

فلو كان تركيزه  $KMnO_4$  مقدراً بالعيارية ، لكانت العملية الحسابية الأولى غير ضرورية .

#### بند ٨ - التقدير $Fe^{2+}$ في مركبات الحديدك

لا يعاير بمحلول البرمنجنات مباشرة سوى محاليل أملاح الحديدوز . ولكن غالباً ما نحتاج أثناء العمل إلى تقدير الحديد في مركباته الأكسيدية حيث يكون فيها ثلاثي التكافؤ . فزى ، مثلاً ، عند تحليل السبائك وخامات الحديد والمعادن أنه يتكون أحياناً بعد ذوبان وزنة العينات في الأحماض محلول يحتوى على الحديد الثلاثي التكافؤ أو قد يحتوى على الحديد الثلاثي التكافؤ والحديد الثنائي التكافؤ في آن واحد . ففي الحالة الأولى لا يعاير المحلول بالبرمنجنات ، بينما تعاير أيونات الحديدوز (الحديد الثنائي التكافؤ) فقط في الحالة الثانية . ولهذا ، فإن تحليل مثل هذه المحاليل يتطلب أولاً تحويل الحديد من الثلاثي التكافؤ إلى الثنائي التكافؤ ، أى اختزاله ، وبعد الاختزال فقط يعاير بمحلول البرمنجنات . عندئذ تعين كمية الحديد كله أو كما يقال «كمية الحديد الإجمالية» .

فإذا عرنا بالنسبة المئوية عن نتيجتي التقدير قبل وبعد الاختزال ، ثم طرحنا النتيجة الأولى من الثانية استطعنا حساب كمية الحديد الثلاثي التكافؤ في الخليط .

إذن ، فهناك إمكانية لتعيين كمية الحديد كله في المحلول وكمية الحديد الثنائي التكافؤ والثلاثي التكافؤ كل على حدة .

**اختزال الأيونات  $Fe^{3+}$  بالزنك :** يستخدم الزنك أو الألومنيوم في وسط من حمض الكبريتيك لاختزال الأيونات  $Fe^{3+}$  إلى الأيونات  $Fe^{2+}$  . ولهذا الغرض يركب جهاز يتألف من دورق ذي قاعدة مدورة ومزود بسدادة . ويمر خلال السدادة أنبوب زجاجي معقوف تدخل نهايته في كأس يحتوي على محلول مشبع من بيكربونات الصوديوم  $NaHCO_3$  . يوضع في الدورق المحلول المدروس الحمض جيداً بـحمض الكبريتيك وكذلك ١٥ - ٢٠ جم من الزنك أو الألومنيوم النقي كيميائياً . ويمر التفاعل التالي أثناء الاختزال :



يفصل الهيدروجين المنطلق من الدورق خلال الأنبوب . والتسخين يجعل التفاعل ويساعد على خلط المحلول جيداً . وتترك عملية الاختزال مستمرة حتى زوال لون المحلول نهائياً . وبعد وقف التسخين يصبح الضغط في الدورق منخفضاً فينتقل من الكأس إلى الدورق قليل من محلول  $NaHCO_3$  . عندئذ تتفاعل البيكربونات مع  $H_2SO_4$  وينطلق من جراء ذلك  $CO_2$  الذي يملأ الدورق ويحصى المحلول من الأكسدة بأكسجين الهواء .

وإما أن يعاير كل المحلول الناتج بعد اختزال الأيونات  $Fe^{3+}$  (أى المعايرة حسب طريقة الوزنات المنفصلة ) ، أو أن ينقل إلى دورق حجمي ويخفف حتى علامة التدرج ثم يخلط جيداً وتعاير أجزاء معينة منه تنقل بالماصة إلى دوارق المعايرة (أى المعايرة حسب طريقة الماصة ) . ويجب التنويه إلى أن الطريقة الأولى تعطى نتائج أفضل من الطريقة الثانية .

**اختزال الأيونات  $Fe^{3+}$  بالزنك المملغم :** يذوب الزنك بسرعة في الحمض مما يؤدي في كثير من الأحيان إلى أن الاختزال لا يستمر حتى النهاية . ولهذا تملغم برادة



الزنك بتبليها بمحلول ملح ما للزئبق . عندئذ يتحرر الزئبق بسهولة ويغطي سطح الزنك بطبقة من الملمع (amalgam) :



هذا ويستخدم أحيانا ملمع سائل من الزنك أو الكادميوم .



شكل ١٧ .  
جهاز لاختزال  
الحديد بالفلزات  
الملمعة (جونس)

يبرى الاختزال عادة بالفلزات الملمعة في جهاز (شكل ١٧) يسمى بجهاز جونس . وهو يتألف من أنبوب زجاجي قطره ٣٠ - ٤٠ ملم وطوله حوالى ٤٠٠ ملم ويوجد صنبور في نهايته السفلى ، وينتهى في أعلاه بفتحة واسعة . يملأ الجهاز حتى التوسعة وإلى ارتفاع قدره حوالى ٣٠٠ ملم بالزنك الملمع . وتدخل نهاية الأنبوب السفلى في فتحة السدادة التى تغطي دورق بزن المتصل بمضخة مائية . يفصل الجهاز أولاً بمحلول الحمض ثم يسكب فيه المحلول المراد اختزاله .

وبعد أن ينتهى اختزال  $\text{Fe}^{3+}$  إلى  $\text{Fe}^{2+}$  يفتح صنبور الجهاز وتشغل المضخة لسحب المحلول المدروس إلى الدورق . يفصل الأنبوب مرتين أو ثلاث مرات بمحلول الحمض ثم يفصل بالماء ويجمع ماء الغسل في الدورق نفسه . ويجب أن يعاير المحلول المختزل فوراً بمحلول البرمنجنات .

وفي حال تقدير الحديد بالمعايرة بالبرمنجنات يتم الاختزال حسب طريقة تيسمرمان - رينجاردت بكلوريد القصديروز :



وبعد ذلك يؤكسد الفائض من  $\text{SnCl}_2$  بملح الزئبق :



ويعاير المحلول المختزل في وجود مخلوط رينجاردت المؤلف من محلول ثلاث مواد هي حمض الكبريتيك وحمض الفوسفوريك وكبريتات المنجنوز.

إن وجود كبريتات المنجنوز أمر ضروري لمنع الأيون  $\text{Cl}^-$  من الأكسدة بالبرمنجنات (وهذا ما يحدث في وجود أيونات الحديد). أما حمض الفوسفوريك ، فيلعب دور مادة مكونة للمعقدات حيث يربط الأيونات  $\text{Fe}^{3+}$  في معقد عديم اللون .

#### تقدير كمية الحديد الإجمالية

**طريقة العمل :** تذاب وزنة المادة المدروسة (تحسب هذه الوزنة على أساس أنه يلزم لمعايرتها ٢٠ - ٢٥ ملل من محلول البرمنجنات) في الماء أو حمض الهيدروكلوريك .

تم الإذابة في ورق مخروطي سعته ٢٥٠ - ٣٠٠ ملل أثناء التسخين الخفيف على حمام رملي . وتجرى هذه العملية تحت نافذة سحب الغازات في حال استخدام حمض الهيدروكلوريك كمذيب . ولتجنب تبخر المحلول بسرعة واحتجاز ترذذه من جراء ذلك يدخل في عتق الدورق قمع صغير يغطي يزجاجة ساعة .

وعند إذابة عينات من الحامات المعدنية (كحامات الحديد مثلاً) يبقى غالباً على قعر الدورق راسب غير ذواب لونه رمادي غامق . فلإذابة هذا الراسب ، تضاف كمية صغيرة من مادة مؤكسدة هي حمض النتريك (كثافته ١,٤٠ جم/سم<sup>٣</sup>) أو  $\text{KClO}_3$  الجافة على أن يضاف حمض النتريك نقطة فنقطة .

تستمر الإذابة حتى يفصل كليا الكلور الحر ، ويمكن التأكد من ذلك بوضع ورقة مبللة بمحلول يوديد البوتاسيوم والنشا في جو الأبخرة المتصاعدة ، فلن تتلون هذه الورقة باللون الأزرق في حال عدم وجود الكلور في هذه الأبخرة .

وبعد إذابة الوزنة يشرع في اختزال الحديد بإحدى الطرائق المذكورة آنفاً . ينقل المحلول المختزل كلياً إلى ورق مخروطي كبير ويخفف بالماء تخفيفاً شديداً (حتى

٣٥٠ - ٤٠٠ ملل ) ثم يعاير بمحلول البرمنجنات حتى ظهور لون وودى ضعيف لن يزول خلال دقيقة واحدة .

#### بند ٩ - تقدير المؤكسدات بالمعايرة بالبرمنجنات

لا تطبق طريقة المعايرة بالبرمنجنات في تقدير المختزلات فحسب ، بل وتطبق في تقدير المؤكسدات أيضا . ففي هذه الحالات يلجأ إلى وسيلة خاصة تطبق على نطاق واسع في التحليل الحجمي ، وتسمى بطريقة المعايرة العكسية أو « معايرة المتبق » .

وبتلخص مبدأ هذه الطريقة فيما يلي : تعالج كمية معينة من المؤكسد المدروس بكمية فائضة من المختزل . عندئذ يتفاعل قسم من المختزل مع المؤكسد الذي يختزل كليا من جراء ذلك . أما القسم الآخر الفائض من المختزل ، فيبقى على حاله في المحلول دون تغيير . فإذا عايرنا هذا الفائض المتبقى من المختزل بالبرمنجنات ، وطرحنا كميته الناتجة من كمية المختزل الأصلية ، استطعنا حساب كمية المختزل التي تفاعلت مع المؤكسد المدروس وبالتالي عدد جرامات هذا الأخير في العينة .

لنفرض ، مثلاً ، أنه عولجت كمية ما من المؤكسد المدروس بـ  $b$  جرام من المختزل . ولدى المعايرة بالبرمنجنات تمت معايرة  $c$  جرام من المختزل . ينتج من ذلك أنه قد تفاعل  $(b - c)$  جرام من المختزل مع المؤكسد المدروس الذي نحسب كميته من العلاقة :

$$\frac{E_{\text{red}} - E_{\text{ox}}}{(b - c) - x}$$

#### تقدير $\text{MnO}_2$ في البيروليوسيت

لندرس تقدير  $\text{MnO}_2$  في البيروليوسيت ( pyrochusite ) التجارى كمثال على تقدير المؤكسدات بطريقة المعايرة بالبرمنجنات . فالبيروليوسيت التجارى مسحوق أسود ثقيل يحوى ٩٠ - ٩٥ %  $\text{MnO}_2$  . ويعتبر ثانى أكسيد المنجنيز مؤكسداً قوياً . ويساوى الجهد القياسى للجملة  $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{2+}$  ،  $+ 1.28$  فولط .

ويفضل هنا استعمال الأكسالات كمادة مختزلة . وتم أكسدة حمض الأكساليك المتكون بثاني أكسيد المنجنيز حسب المعادلة التالية :



هذا ويمكن إجراء العملية بثلاث طرائق :

#### الطريقة الأولى

تسخن وزنات العينة المدروسة من البيروليوسيت وكذلك الكمية المحسوبة من الأكسالات في محلول  $\text{H}_2\text{SO}_4$  . ويعاير الفائض المتبقى من المختزل بالبرمنجنات .

**طريقة العمل :** يوزن على زجاجة ساعة بواسطة ميزان كيميائي تكتيكي ٠,٣ - ٠,٥ جم من عينة البيروليوسيت المدروسة . وبعد ذلك توزن زجاجة الساعة مع الوزن على ميزان تحليلي . تنقل الوزنة عن طريق قمع إلى دورق مخروطي سعته ٥٠٠ ملل ثم توزن زجاجة الساعة . وبطريقة مماثلة تؤخذ الوزنة اللازمة من الأكسالات (يفضل هنا أخذ أكسالات الصوديوم) وتضاف إلى الدورق السابق . ويفسل القمع جيداً دون رفعه عن الدورق بـ ١٠٠ ملل من  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ذي التركيز ٢ ع ثم يغطى بزجاجة ساعة (انظر الشكل ٥) . يسخن المحلول حتى تذوب الوزنة كلياً دون السماح له بالغليان نظراً لأن حمض الأكساليك يتفكك جزئياً أثناء الغليان .

يشطف القمع وزجاجة الساعة بالماء من زجاجة الغسيل ويضاف إلى الدورق ١٠٠ ملل من الماء المقطر ، ثم يعاير المحلول بالبرمنجنات كما هو الحال عند تقدير الأكسالات (ص ١٧٣) .

ولا يجوز هنا أن تضاف أثناء المعايرة كمية فائضة من المحلول المعاير ، ولهذا توضع في الدورق قبل البدء بالمعايرة ماصة كروية (انظر الشكل ٤٣ ب ، ج) .

وإذا حدثت إضافة فائض من المحلول المعاير تضاف إلى المحلول في الدورق وزنة صغيرة من الأكسالات ، وبعد زوال لون المحلول (أثناء التحريك) تتابع المعايرة دون ملء السحاحة من جديد . وتجمع الوزنتان أثناء الحساب . غير أن دقة التحليل تنخفض في هذه الحالة .

مثال ١ : عولجت وزنة من عينة البيروليسيت كتلتها ٠,٣٨٩٠ جم بمحلول حمضى من أكسالات الأمونيوم يحوى ٠,٨٩٤٠ جم من  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . ولقد لزم لمعايرة الفائض من الأكسالات ٧٨,٦٢ ملل من محلول البرمنجنات ذى التصحيح  $n = 0.05 \rightarrow K = 1.0672$ . احسب كمية  $\text{MnO}_2$  فى العينة .

يساوى عيار  $\text{KMnO}_4$  :

$$T_{\text{KMnO}_4} = \frac{1.0672 \times 0.05 \times 31.608}{1000}$$

وتبلغ كمية البرمنجنات المستهلكة فى المعايرة :  $T_{\text{KMnO}_4} V_{\text{KMnO}_4} = m$  . فهذه الكمية من البرمنجنات تمت معايرة الكمية التالية من الأكسالات :

$$E_{\text{KMnO}_4} - E_{(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}}$$

$$31.608 - 71.058$$

$$m - x_1$$

$$x = \frac{1.0672 \times 0.05 \times 31.608 \times 78.62 \times 71.06}{1000 \times 31.608} = 0.2982 \text{ g}$$

ومن الممكن حل هذا الجزء من المسألة بطريقة أبسط ، وذلك بأن نحسب فوراً عدد جرامات  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  الموافقة لـ ٧٨,٦٢ ملل من محلول البرمنجنات ذى التركيز المعنى :

$$x_1 = \frac{1.0672 \times 0.05 \times 71.06 \times 78.62}{1000} = 0.2982 \text{ g}$$

نحسب الآن عدد الجرامات من  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  التى تفاعلت مع  $\text{MnO}_2$  :

$$0.8940 - 0.2982 = 0.5958 \text{ g}$$

وكمية  $\text{MnO}_2$  المكافئة لـ ٠,٥٩٥٨ جم من  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (أى عدد الجرامات من  $\text{MnO}_2$  الموجود فى الوزن) :

$$E_{(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}} - E_{\text{MnO}_2}$$

$$71.06 - 43.47$$

$$0.5958 - x_2$$

$$x_2 = \frac{0.5958 \times 43.47}{71.06}$$

وتساوى نسبة  $MnO_2$  (x) في العينة :

$$x = \frac{x_2 \times 100}{m} = \frac{0.5958 \times 43.47 \times 100}{71.06 \times 0.3890} = 93.71$$

#### الطريقة الثانية

تختلف الطريقة الثانية عن الأولى في أنه يستعاض فيها عن وزنة الأكسالات الدقيقة بحجم معين من محلول الأكسالات ذى تركيز معلوم . ففي هذه الحالة يصبح التحليل أسرع نوعاً ما إلا أن دقة القياس تنخفض قليلاً .

#### الطريقة الثالثة

التقدير بطريقة الماصة : يمكن تنفيذ الطريقتين السابقتين بالاستعانة بطريقة الماصة . ففي هذه الحالة تعالج وزنة البيروكسيد أثناء التسخين في دورق مخروطي بكمية معينة من محلول الأكسالات في وسط حمضى . ولدى الانتهاء من إذابة الوزنة تنقل كلياً محتويات الدورق الذى تمت فيه الإذابة إلى دورق حجمى على أن يشطف الدورق الأول عدة مرات بالماء . وبعد ذلك يكل حجم المحلول في الدورق الحجمى بالماء المقطر حتى علامة التدرج ثم يخلط المحلول جيداً . وتتخذ منه بالماصة ثلاثة حجوم معينة توزع في ثلاثة دوايق حيث تعابر هناك بمحلول البرمنجنات بشرط التقيد بالقواعد المتبعة أثناء معايرة الأكسالات .

### **جـ - المعايرة باليود**

#### **بند ٩٠ - التفاعلات الأساسية في طريقة المعايرة باليود**

يستعمل اليود ، بالإضافة إلى البرمنجنات ، على نطاق واسع كمادة مؤكسدة في التحليل الحجمى المعتمد على تفاعلات الأكسدة والاختزال :



وواضح من هذه المعادلة أن كل ذرة من اليود تضم إلكترونًا واحدًا ،  
وبالتالي ، فإن مكافئ اليود يساوي وزنه الذري ١٢٦,٩٠ .

إن الجهد القياسي للجملة  $I_2/2I^-$  أصغر بكثير من جهد الجملة  $MnO_4^-/Mn^{2+}$  ، وهو يبلغ حوالي +٠,٥٣ فولت . ولهذا السبب ، يؤكسد اليود عددًا من المختزلات أقل بكثير بالمقارنة مع البرمنجنات (في وسط حمضي) .

إن التفاعل المذكور أعلاه عكوس ، ويتعين اتجاؤه بالشروط التي يجري فيها .  
وتظهر لدى عنصر اليود خواص مؤكسدة في الأوساط القريبية من الوسط المحايد .  
وعلى العكس من ذلك فإن أغلبية المؤكسدات تؤكسد الأيون  $I^-$  إلى يود في وسط حمضي .

ففي المحاليل الحمضية ، وبخاصة تحت تأثير الضوء ، تتأكسد اليوديدات حتى  
بأكسجين الهواء ، الأمر الذي يسبب غالباً حدوث أخطاء كبيرة .

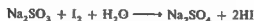
ولابد من الإشارة إلى أن الأيونات  $I^-$  واليود الحر على حد سواء قد تتأكسد  
في الظروف المناسبة متحولة إلى درجات أكسدة أعلى . ففي وسط قلوي مثلاً ،  
يتأكسد اليود ذاتياً إلى  $IO_3^-$  بسهولة .

٦ . أكسدة الثيوكبريتات باليود : إن أهم تفاعل في طريقة المعايرة باليود هو  
تفاعل اليود مع الثيوكبريتات والذي يجري حسب المعادلة التالية :



وناتج هذا التفاعل هو رابع ثيونات الصوديوم  $Na_2S_4O_6$  وهو عبارة عن ملح  
صوديومي لحمض رابع الثيونيك . ففي هذا التفاعل ، تحتاج كل ذرة من اليود  
تكتسب إلكترونًا واحدًا إلى جزء واحد من الثيوكبريتات ، أي أن المكافئ الجرامى  
لـ  $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$  يساوي وزنه المولى ٢٤٨,١٨ .

أكسدة الكبريتيت باليود : تجري أكسدة الكبريتيت باليود حسب المعادلة  
التالية :



يجرى التفاعل كلياً ولكنه يتطلب فترة معينة . ولهذا تكون النتائج أفضل هنا عندما تطبق طريقة المعايرة العكسية حيث تعالج الكبريتيت بفاغص من محلول اليود القياسي ثم يعاير المحلول الأخير بعد فترة قصيرة بمحلول الثيوكبريتات .

تتأكسد الأيونات  $\text{SO}_3^{2-}$  تحت تأثير اليود إلى الأيونات  $\text{SO}_4^{2-}$  حيث تتخلى عندئذ عن إلكترونين . ولهذا يساوى مكافئ الكبريتيت 2 : 1 . أما المكافئ الجرامى لكبريتيت الصوديوم اللامائية ، فيساوى  $63.02 = 126.04 : 2$  وهو يبلغ في حالة البلورات المائية  $126.08 = 252.15 : 2$  ( $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) .

وتعطى عادة المعايرة المباشرة للكبريتيت بمحلول اليود نتائج أقل من النتيجة الحقيقية ، وذلك لأن قسماً من الكبريتيت يتأكسد بأكسجين الهواء أثناء المعايرة :



أكسدة كبريتيد الهيدروجين باليود : عندما يتفاعل اليود مع كبريتيد الهيدروجين والكبريتيدات بوجه عام يعطى الأيون  $\text{S}^{2-}$  إلكترونين للدرق اليود فيتكون من جراء ذلك الكبريت الحر :



أكسدة الزرنيخيت باليود : يتمنع تفاعل أكسدة الزرنيخيت (أيون الزرنيخ الثلاثى التكافؤ) باليود بأهمية عملية كبيرة . فالزرنيخيت تتأكسد بسهولة باليود متحولة إلى زرنيخات (أيون الزرنيخ الخامس التكافؤ) :



أو



إن جميع مركبات الزرنيخ سامة جداً ويجب التعامل بها بحذر شديد .

تأثير تفاعل الوسط على تمام أكسدة الأيونات  $\text{AsO}_2^-$  : يظهر من المعادلة أعلاه لتفاعل أكسدة الزرنيخيت أن أيونات الهيدروجين تتجمع أثناء التفاعل ، مما يعرقل سيره حتى النهاية . فلكي يتم التفاعل بين الزرنيخيت واليود كلياً يجب أن يعادل الحمض المتجمع في المحلول .



ولكن لا يجوز أن تستعمل لهذا الغرض مادة قلووية قوية نظراً لأن اليود في وسط قلووى شديد لا يؤكسد الزرنيخيت فحسب ، بل ويتأكسد هو الآخر أيضاً :



فهذا التفاعل الثانوى يعرقل تعيين كمية اليود المستهلكة في التفاعل مع الزرنيخيت . ولهذا لا يجوز إجراء معايرة الزرنيخيت إلا في وسط قلووى ضعيف جداً . فلتعديل الحمض الحر عندئذ تستعمل بيكربونات الصوديوم التى يكون تركيز الأيونات  $OH^-$  فى محلولها صغيراً جداً بحيث لن يسمح بحدوث أكسدة ذاتية لليود ، بينما يجعل تفاعل أكسدة الزرنيخيت يسير حتى النهاية .

الدليل المستخدم فى طريقة المعايرة باليود : تجرى المعايرة عادة فى وجود محلول النشا الذى يلوونه اليود بلون أزرق غامق . وبفضل استخدام محلول النشا يمكن تحديد لحظة انتهاء المعايرة بدقة كبيرة .

#### بند ١١ - تحضير محلول اليود

إن اليود ضعيف الذوبان فى الماء (المحلول المشبع منه يحوى ٠.٠٣٪ يود) . وهذا التركيز غير كاف لإجراء غالية القياسات هنا . ولهذا ، فإنه لتحضير محلول قياسي من اليود تستغل ذوبانية اليود الجيدة فى محاليل  $KI$  المركزة حيث يرافق عملية الذوبان تشكل مركب معقد :



إن الأيون المعقد  $[I \cdot I_2]^-$  أو  $[I_3]^-$  ضعيف الثبات ، ويتفكك بسهولة إلى الأيونات  $I^-$  و  $I_2$  ، وهو يسلك فى المحاليل سلوك  $I_2$  تماماً . ولكنى يذوب اليود جيداً يجب ألا يقل تركيز محلول  $KI$  عن ١٠٪ .

تحضير اليود النقى : لا يجوز أن يحتوى اليود المستخدم فى تحضير المحلول القياسى على كميات كبيرة من الشوائب . وأكثر هذه الشوائب نقاوة هى مركبات

اليود مع الهالوجينات الأخرى:  $\text{ICl}_3$ ,  $\text{ICl}$ ,  $\text{IBr}$  ، وجميع هذه المركبات مواد صلبة تختلف في درجة ثباتها وتطلق الكلور أو البروم ، لذا يختلف مكانها عن مكافئ اليود. وعلاوة على ذلك ، فإن اليود التجارى يحوى دوما كميات كبيرة من الكلور. وكل هذه الأمور تحتم تنقية اليود التجارى بالتصعيد .

يجب التفاعل باليود بجذر شديد نظراً لأن بلوراته المتناثرة تتصعد (تتسامى) بسهولة عند درجة حرارة الغرفة ، فتسبب أضرارها جو المخبر وتسبب تآكل الأجزاء المعدنية من الأجهزة. وينبغى ، بنوع خاص ، حماية الموازين من أبخرة اليود. ولهذا ، فإن جميع العمليات المتعلقة باليود ، وكذلك تصعيده ، وما شابه ذلك يجب أن تجرى تحت نافذة سحب الغازات فقط . ويمنع إدخال اليود إلى غرفة الموازين فى أوان مكشوفة .

وقبل تنقية اليود التجارى تحسب الكمية اللازمة من اليود المتصعد . فالأعمال المخبرية تحتاج عادة إلى ٢٥٠ ملل من محلول منه تركيزه ٠,٠٥ أو ٠,١ ع . ومن هنا تحسب الوزنة اللازمة (لتحضير محلول تركيزه ٠,٠٥ ع) :

$$m = \frac{127 \times 0.05 \times 250}{1000} \approx 1.6 \text{ g}$$

تحدث دوما أثناء العمل خسارة فى المادة المعالجة ولهذا يجب أن تكون وزنة اليود غير النقى أكبر من قيمتها المحسوبة بنسبة ٥٠% تقريباً ، أى يجب أن تكون فى مثالنا هذا حوالى ٢,٥ جم .

ولوزن الكمية اللازمة من اليود يوازن أولاً على ميزان كيميائى تكتيكى أنبوب اختبار فارغ مع السدادة الخاصة به . ثم ينقل بجذر وتحت نافذة سحب الغازات من زجاجة الكاشف إلى أنبوب الاختبار قليل من اليود ، ويمسح الأنبوب عند فمحه من الداخل والخارج بقطعة من القطن ثم يسد الأنبوب بالسدادة ويوزن على ميزان كيميائى تكتيكى بدقة تبلغ  $\pm 0.2 - 0.3$  جم . وبعد ذلك يوزن على زجاجة ساحة نحو ٠,٥ جم من  $\text{KI}$  و ٢ جم من  $\text{CaO}$  المحمص .

ويستعان بيوريد البوتاسيوم في هذه الحالة لفصل اليود عن مركباته مع البروم والكلور :



شكل ٦٨. طريقة  
تصعيد اليود

أما  $\text{CaO}$  المخصص ، فيستخدم لامتصاص الماء .

توضع وزنات المواد الثلاث في هاون من الشيب أو العقيق (لا تصلح الماوين المصنوعة من البورسلين لهذا الغرض نظرا لأن اليود يعلق على جدرانها الحشنة) وتسحق بسرعة بالمدقة ثم تنقل إلى دورق مخروطي مصنوع من زجاج مقاوم للحرارة ومزود بمدادة من الفلين يمر من خلالها إلى داخل الدورق أنبوب اختبار عادي (الشكل ٦٨) .

يملاً هذا الأنبوب بالماء البارد اللازم لعملية التصعيد ثم تسد فوهة الدورق بالسدادة بحيث ترتفع نهاية أنبوب الاختبار عن قعر الدورق بمحالي ٢ سم . يسخن قعر الدورق وجدرانه على لهب المصباح ، ويجب تدوير الدورق أثناء التسخين دون رفعه خارج اللهب وذلك كي تسخن جدرانه وقعره في آن واحد تسخيناً متساوياً وإلا تحطم الدورق أثناء التسخين . ويستمر التسخين حتى يمتلئ الجو داخل الدورق بأبخرة اليود ذات اللون البنفسجي الغامق . وبعدئذ يوضع الدورق على شبك الأسبستوس تحت نافذة سحب الغازات ويترك ليبرد .

وفي هذه الأثناء توزن أولا على ميزان كيميائي تكتيكي ثم على ميزان تحليل قارورة وزن مبردة وتوضع بعد ذلك تحت نافذة سحب الغازات بجانب الدورق . يسحب بجذر أنبوب الاختبار (كي لا تتساقط بلورات اليود العالقة على جدرانه) من الدورق ثم ينفض اليود العالق عليه في القارورة . تغطى القارورة وتوزن من جديد على ميزان تحليل . وإذا ظهر أن كتلة اليود غير كافية ، يسخن الدورق مرة

أخرى (دون إضافة كمية جديدة من اليود) وتكرر العملية السابقة حتى الحصول على الكمية اللازمة من اليود المتصاعد .

ولدى القيام بهذا العمل يجب الانتباه بنوع خاص كى لا تسقط بلورات اليود على السطح الخارجى للقارورة . وفى حال سقوطها هناك يجب جمعها بقطعة من القطن .

**تحضير المحلول القياسى :** يلزم لتحضير محلول اليود القياسى دورق حجمى نظيف وقع وكأس لمحلول يوديد البوتاسيوم .

توزن على ميزان كيميائى تكتيكى (على زجاجة ساعة) كمية من KI أكبر بثلاث أو أربع مرات من وزنة اليود المتصاعد ثم تنقل هذه الكمية إلى الكأس . فإذا كانت وزنة اليود حوالى ١,٥ جم وجب أخذ كمية من KI تبلغ حوالى ٥ - ٦ جم . وبما أن تركيز محلول KI يجب أن يساوى ١٠ - ١٥ ٪ ، لذا يسكب فى الكأس حوالى ٥٠ مللى من الماء المقطر الذى يلوب فيه اليوديد بسرعة .

وبعد ذلك تفتح القارورة ويملاً أكثر من نصفها بمحلول KI المخضر ثم تغطى بسرعة ، ويخلط المحلول بتحريك القارورة حركة دائرية بحذر (كى لا يتبلل غطاؤها) حتى يذوب اليود كلياً . وإذا بقيت فى قعر القارورة جسيمات من اليود سوداء اللون فإنها تجمع فى منتصف القعر ويصب عليها حوالى ٥,٥ جم من KI ويترك المحلول فترة قصيرة دون تحريك . عندئذ يتكون حول بلورات اليود غير المذابة محلول مركز جداً من KI فتذوب فيه هذه البلورات بسرعة . وبعد ذلك ينقل المحلول الناتج إلى دورق حجمى على أن يتم ذلك بسرعة وإتقان .

يوضع الدورق الحجمى النظيف مع القمع الداخلى فى عنقه أمام المحلل على الطاولة وتفتح قارورة الوزن وتسكب محتوياتها فى القمع بواسطة ساق زجاجية قصيرة . توضع الساق الزجاجية فى القارورة ثم تشطفان معا عدة مرات فوق القمع بمحلول KI المتبقى فى الكأس أولاً ثم بالماء . وبعد ذلك تخلط محتويات الدورق جيداً ويكمل حجم المحلول حتى علامة التدرج .

يحسب عيار المحلول بالطريقة العادية وذلك بتقسيم وزنة اليود على حجم الدورق ثم تحسب العيارية والتصحيح ، إذا لزم الأمر ، انطلاقاً من قيمة العيار .

**ثبات عيار محلول اليود :** يبقى تركيز المحلول المخضر من اليود ثابتاً لفترة طويلة إذا لم يترك مكشوقاً ولم يتعرض لتأثير الضوء . هذا ويحفظ محلول اليود في دورق ذى سدادة مسنفرة .

يكون محلول اليود القياسي ثابتاً جداً عندما لا يزيد تركيزه عن ٠,١ ع ولا تقل نسبة KI فيه عن ٤٪ . وقد يتغير عيار المحلول تغيراً كبيراً عندما يزيد تركيزه عن التركيز السابق ، وذلك نظراً لتطايرية اليود .

ويخضر أحياناً المحلول القياسي من اليود بعيارية قريبة من العيارية المطلوبة ثم يعين عياره بمحلول الثيوكبريتات ذى التركيز المعلوم . إلا أن هذه الطريقة أقل دقة من غيرها نظراً لأنها تتضمن عدة قياسات لكل منها. خطأ ما خاص به .

**استعمال محلول اليود القياسي :** قلما يستعمل محلول اليود القياسي من أجل المعايرة المباشرة للمحاليل . ففي أغلب الحالات تكون المعايرة باليود عكسية حيث يضاف إلى حجم معين بدقة من محلول المختزل محلول اليود القياسي ثم يعاير الفائض من المحلول الأخير بمحلول الثيوكبريتات القياسي . وأخيراً تحسب كمية المختزل الموجودة في المحلول المدروس من الفرق بين نتيجتي معايرتين (بعد جعل تركيزي المحلولين واحداً) .

## بند ١٢ - تحضير محلول الثيوكبريتات القياسي

إن صيغة ثيوكبريتات الصوديوم البلورية هي  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  . أما تركيب الثيوكبريتات بوجه عام وحتى النقية منها ، فلا يوافق عملياً هذه الصيغة . ولهذا يخضر أولاً محلول تركيزه ٠,١ ع تقريباً ثم يعين هذا التركيز بدقة .

**تغير عيار محلول ثيوكبريتات الصوديوم :** يجب الانتباه لدى تحضير محلول من ثيوكبريتات الصوديوم إلى أن الثيوكبريتات المذابة تتفكك جزئياً بتفاعلها مع ثاني أكسيد الكربون الموجود في الهواء :



ويتعكر المحلول أولاً من جراء تشكل الكبريت الحر. ثم يتجمع راسب أبيض في قعر الإناء .

يظهر من المعادلة المذكورة أعلاه أن تفكك  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  يعطى  $\text{NaHSO}_3$  . ويساوى مكافئ  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  وزنها الجزيئى . أما مكافئ  $\text{NaHSO}_3$  فيساوى نصف وزنها الجزيئى نظراً لأن  $\text{NaHSO}_3$  تتأكسد فيما بعد ، بفقدائها إلكترونين ، إلى  $\text{NaHSO}_4$  . إذن ، فتفكك  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  تحت تأثير  $\text{CO}_2$  لن يؤدي إلى خفض عيارية المحلول وإنما يسبب رفع هذه العيارية . هذا ويمكن إزاحة توازن هذا التفاعل نحو اليسار بإضافة كربونات الصوديوم إلى محلول الثيوكبريتات .

تتأكسد ثيوكبريتات الصوديوم بأكسجين الهواء أيضا :



ولهذا يجب عدم تعريض محلول الثيوكبريتات للهواء ، كما يستخدم لإذابته ماء مقطر مغلى .

وتؤثر الكائنات الميكروبية تأثيراً كبيراً على عملية تفكك الثيوكبريتات . فهي ، بسقوطها في المحلول ، تسبب تغيراً سريعاً جداً في عياره . ولهذا ينبغي حماية المحلول من مؤثرات الهواء حفاظاً على ثبات عياره .

**تحضير محلول من ثيوكبريتات الصوديوم :** لتحضير محلول من ثيوكبريتات الصوديوم تركيزه ٠,١ توزن في كأس أو زجاجة ساعة على ميزان كيميائى تكتيكى وزنة من ثيوكبريتات الصوديوم بمقدار ٠,١ مكافئ جرامى لكل لتر من المحلول . تنقل الوزنة عن طريق قمع مخصص للمساحيق إلى زجاجة نظيفة ويصب فوقها إما ماء مقطر حديث التحضير أو ماء مقطر مغلى ومبرد .

**تقدير عيار محلول ثيوكبريتات الصوديوم :** يمكن تقدير عيار محلول الثيوكبريتات بطرائق مختلفة . فثلاً يؤخذ اليود كمادة أصلية ويعين عيار محلول الثيوكبريتات بواسطة محلول اليود في يوديد البوتاسيوم . ولا داعى هنا لإجراء المعايرة حسب الترتيب ، إذ يمكن أن يعاير حجم معين من محلول الثيوكبريتات أو

المكس . ويعين عادة عيار محلول الثيوكبريتات بواسطة بيكرومات البوتاسيوم  $K_2Cr_2O_7$ .

تؤكسد البيكرومات ، نظراً لكونها مؤكسداً قوياً ،  $(E_{CrO_7^{2-}/2Cr^{3+}} = + 1.36 \text{ V})$  الثيوكبريتات . ولكن ، بما أن التفاعل بين هاتين المادتين يتعلق بعدد من الشروط المختلفة ، لذا لا يمكن التعبير عنه بمعادلة كيميائية معينة واحدة . ولهذا لا يجوز معايرة الثيوكبريتات بالبيكرومات مباشرة .

ففي حالتنا هذه يلجأ إلى وسيلة تحليلية حجمية تسمى بالمعايرة بطريقة الإبدال (substitution) . وتتلخص هذه الوسيلة فيما يلي : تعالج وزنة معينة (أو حجم معين من محلول ذي تركيز معلوم) من البيكرومات في وسط حمضي بكمية اختيارية وفائضة من يوديد البوتاسيوم الذي يتأكسد محمراً كمية مكافئة من اليود ، ثم تعبر هذه الكمية من اليود بثيوكبريتات الصوديوم ، فيحدث عندئذ تفاعل يعبر عنه بالمعادلة التالية :



ويمكن من هذه المعادلة إيجاد قيمة المكافئ الجرامى لـ  $K_2Cr_2O_7$  . ففي هذا التفاعل يتغير تكافؤ الكروم من ٦ إلى ٣ ، وهذا يعنى أن كل ذرة منه تحصل على ٣ إلكترونات . ولكن توجد في جزيء البيكرومات ذرتان من الكروم ، وبالتالي فإن تحول  $K_2Cr_2O_7$  إلى  $Cr_2(SO_4)_3$  يقوم على أساس اكتساب ٦ إلكترونات . ومن هنا ينتج أن مكافئ بيكرومات البوتاسيوم يساوى :

$$\frac{M}{n} = \frac{294.19}{6} = 49.03$$

يعطى كل مكافئ من البيكرومات لدى تفاعله مع يوديد البوتاسيوم مكافئاً واحداً من اليود يلزم لمعايرته مكافئ واحد من الثيوكبريتات . وعلى هذا الأساس ، يوافق مكافئ البيكرومات ، في نهاية الأمر ، مكافئ الثيوكبريتات .

ففي عملية القياس هذه يتفاعل مع الثيوكبريتات اليود ، الذي تسهل معايرته ، وذلك عوضاً عن البيكرومات . ومن هنا سميت هذه الطريقة بـ «المعايرة بطريقة الإبدال» .

تعتبر بيكرومات البوتاسيوم مادة أصلية مناسبة جداً لتعيين عيار محاليل الثيوكيريتات ، وذلك لأنه يمكن إعادة تبلورها بصورة جيدة من المحلول المائي حيث تتكون عندئذ بلورات خالية من ماء التبلور ، أى أنها تتمتع بتركيب ثابت . والبيكرومات ثابتة جداً ، ولا تتفكك أثناء تسخينها حتى درجات حرارة عالية جداً ، لذا يمكن ، بعد إعادة تبلورها ، أن تحفظ في خزانة التجفيف عند ١٥٠ - ٢٠٠ م دون أن يتغير تركيبها من جراء ذلك . وعيها الوحيد كمادة أصلية لتعيين العيار هو كون مكافئها الجرامى صغيراً .

هذا ويحصل على أفضل النتائج أثناء تعيين عيار محلول الثيوكيريتات بواسطة البيكرومات عندما تطبق طريقة الوزنات المنفصلة .

**حساب الوزن :** بحسب مقدار الوزن على أساس أن معايرة اليود ، الذى تحرره هذه الوزن ، تستهلك حوالى ٢٥ ملل من محلول الثيوكيريتات . ويعتمد هنا على أن  $E_{K_2Cr_2O_7}$  تحرر  $E_{I_2}$  وأن  $E_{I_2}$  يوافق  $E_{Na_2S_2O_3}$  أى أن  $E_{K_2Cr_2O_7}$  يعادل  $E_{Na_2S_2O_3}$  ولهذا يجب أن تحتوى الوزن على كمية من  $K_2Cr_2O_7$  تعادل الكمية الموجودة منها فى ٢٥ ملل من محلول البيكرومات ذى العيارية المساوية لعيارية محلول الثيوكيريتات المدروس .

**طريقة تعيين العيار :** يتم تعيين عيار الثيوكيريتات حسب الترتيب التالى :

١- تؤخذ فى أنبوب اختبار صغير موازن على ميزان كيميائى تكتيكى كمية من البيكرومات تكتفى للوزنات الأربع . ويفضل نقل البيكرومات إلى أنبوب الاختبار عن طريق قع صغير ذى ساق واسعة ورفيعة الجدران . ولسهولة فصل الوزن إلى أربعة أجزاء تسجل بالحبر الصينى على جدار الأنبوب الخارجى وعلى ارتفاع كمية البيكرومات الموجودة فيه ثلاث نقاط صغيرة تبعد بعضها عن البعض مسافات متساوية تقريباً .

٢- يوزن أنبوب الاختبار مع الوزن الموجودة فيه على ميزان تحليلي ويحضر ثلاثة دوائر مرققة سعة كل منها لا تقل عن ٢٥٠ ملل ويصب فى كل منها ربع كمية البيكرومات على أن يوزن الأنبوب بعد كل مرحلة منها . ويحفظ بالربع الأخير فى أنبوب الاختبار للاستعانة به فى حال ما إذا أعطت معايرة الوزنات



الثلاث نتائج متباينة . هذا وتسجل فوراً جميع نتائج الوزن في دفتر المخبر .

٣- يسكب في كل دورق من الدوارق الثلاثة ١٠ - ١٥ ملل من الماء المقطر .

٤- توزن على ميزان كيميائي تكتيكي كمية من يوديد البوتاسيوم تعادل أربعة أمثال كتلة اليكرومات الموجودة في الدوارق الثلاثة .

٥- تهبأ السحاحة لعملية المعايرة ، فتشطف مرتين أو ثلاث مرات بمحلول الثيوكبريتات المدروس ثم تملأ به .

٦- ينقل إلى الدورق الحاوي على الوزن الصغرى نحو ثلث الكمية الموزونة من يوديد البوتاسيوم ثم يضاف إليها حجم أكبر بخمس مرات من الحجم اللازم المحسوب من محلول حمض الكبريتيك ذي التركيز ٧ ع .

وبحسب الحجم اللازم من حمض الكبريتيك استناداً إلى المعادلة التالية :



يظهر من هذه المعادلة أن كل مول من  $K_2Cr_2O_7$  يحتاج إلى ٧ مولات من  $H_2SO_4$  أو ٧٠٠٠ ملل من محلول  $H_2SO_4$  ذي التركيز الحجمي الجزيئي 1M (أي ٢ ع) :

$K_2Cr_2O_7$	$2n H_2SO_4$
300 g	700 ml
الوزنة	x ml

ونجد في حال أخذ وزنة قدرها ٠,١ جم تقريباً أن :

$$x = \frac{0.1 \times 7000}{300} = \frac{7}{3} \approx 2.3 \text{ ml}$$

ويؤخذ عملياً  $2.3 \times 5 = 11.5$  ملل من محلول  $H_2SO_4$  ذي التركيز ٧ ع وذلك لأن تركيز الحمض لا يجوز أن يقل عن ٠,٢ ع .

يغطي الدورق الحاوي على وزنة  $K_2Cr_2O_7$  المعالجة بـ KI و  $H_2SO_4$  بزجاجة ساعة ، وذلك لمنع تظاير اليود (يفضل في هذه الحالة استعمال دوارق ذات سدادات مسنفرة) ويوضع في الحزانة المخصصة لحفظ الألوان ، لمدة ١٠ دقائق ،

نظراً لأن التفاعل بين اليكرومات ويوديد البوتاسيوم لا يتم فوراً . وعندما يجرى هذا التفاعل في الضوء تتحرر كمية إضافية من اليود من جراء أكسدة KI بأكسجين الهواء ، الأمر الذي لا يحدث في الظلام .

٧- يثبت مستوى محلول  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  في السحاحة عند تدريجية الصفر ، ثم يخرج الدورق الحاوي على المحلول من الحزانة ويوضع على الطاولة . وبعد التأكد من أن اليود قد ذاب بأكمله (انظر ص ١٩٧) ، يضاف إلى محلول اليود ١٠٠ ملل من الماء وتبدأ المعايرة . يتفتح لون المحلول تدريجياً أثناء المعايرة ، وعندما يصبح أصفر فاتحاً يسكب في الدورق ٢ - ٣ ملل من محلول النشاء فيتلون المحلول كله بلون أزرق غامق . تتابع المعايرة بعدئذ حتى زوال اللون الأزرق بشرط أن يحرك المحلول بعد إضافة كل نقطة من الثيوكبريتات .

وكما يظهر من المعادلة (انظر ص ١٩٧) ، فإنه تتكون إلى جانب منتجات التفاعل العديمة اللون الأيونات  $\text{I}^-$  التي تلون المحلول المعايير بلون أخضر . ولهذا ، فإن لون المحلول لا يزول لحظة انتهاء المعايرة بل يتحول من أزرق إلى أخضر فاتح . فالتخفيف من شدة اللون الأخضر ، وجعل تغير اللون أكثر وضوحاً ، يعتمد قبل البدء بالمعايرة إلى تخفيف المحلول تخفيفاً شديداً بالماء .

وفي نهاية المعايرة يجب إضافة محلول الثيوكبريتات بمحذر نقطة فنقطة مع تحريك المحلول المعايير باستمرار .

ويحدث أحياناً عند حفظ المحلول الذي تمت معايرته أن يتلون هذا المحلول من جديد بلون أزرق ناجم عن تحرر اليود من KI تحت تأثير أكسجين الهواء . ويساهم في حدوث هذه الظاهرة وجود كمية فائضة كبيرة من الحمض ويوديد البوتاسيوم . وبوجه عام ، فإن وجود فائض من KI يؤدي إلى الحصول على نتائج أعلى من النتائج الحقيقية ، الأمر الذي ينبغي تفاديه .

وهناك ظاهرة أخرى تؤثر كثيراً على نتائج المعايرة وهي استخدام محلول غير محضر حديثاً من الدليل أي محلول النشاء .

وأخيراً فإن كلا من اليود ويوديد البوتاسيوم مادة غالية الثمن ، لذا يجب جمع المحاليل بعد المعايرة في زجاجات خاصة (لتجديدها فيما بعد) .

### بند ١٣ - التقدير اليوى للمختلات بطريقة المعايرة المباشرة

#### تقدير الثيوكبريتات

لندرس تقدير الثيوكبريتات كمثال على المعايرة المباشرة بمحلول اليود القياسى .  
 تعين كتلة وزنة العينة بدقة (من الفرق بين وزنين) على ميزان تحليلى وتذاب فى الماء فى دورق حجمى سعته ٢٥٠ - ٥٠٠ ملل . وتحسب الوزنة مسبقا على أساس الحصول على محلول تركيزه ٠,١ ع تقريباً . ينقل بالماصة قسم معين من المحلول إلى دورق المعايرة ويضاف إليه ١ - ٢ ملل من محلول النشا ثم تعابير محتويات الدورق بمحلول محضر من اليود حتى ظهور لون أزرق فاتح لا يزول بنفض المحلول خلال دقيقة .

هذا ويتم الحساب انطلاقاً من تركيز محلول اليود القياسى وحجمى المحلولين المشتركين فى المعايرة .

مثال : تذاب وزنة قدرها ٦,٨٩٢٠ جم من  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  فى دورق حجمى سعته ٥٠٠ ملل . ولقد استهلكت فى معايرة ٢٥ ملل من هذا المحلول ٢٥,٢٠ ملل من محلول اليود القياسى ذى التصحيح  $n = 0.05 \rightarrow K = 1.1020$  . احسب نسبة  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  اللامائى فى العينة .

نوجد عيارية محلول الثيوكبريتات

$$N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = \frac{1.1020 \times 0.05 \times 25.20}{25}$$

ومنها نجد كمية الثيوكبريتات فى الوزنة (أى كميتها فى ٥٠٠ ملل من المحلول) :

$$m_1 = \frac{N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \times 158.11 \times 500}{1000}$$

وبعد ذلك يسهل حساب نسبة  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (x) فى وزنة ( $m_2$ ) العينة :

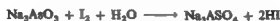
$$x = \frac{m_1 \times 100}{m_2} = \frac{1.1020 \times 0.05 \times 25.20 \times 158.11 \times 500 \times 100}{25 \times 1000 \times 6.8920} = 63.71$$

وعلى هذا الأساس ، فإنه يعتمد لدى حساب نتائج التحليل على تركيز المحلول القياسي وحجمه المستهلك في معايرة قسم معين من محلول الوزن . أما قيمة الوزن فلا تدخل إلا في المرحلة الأخيرة من الحساب وذلك من أجل تحويل كمية المادة المدروسة إلى نسب مئوية .

### تقدير الزرنيخيت

يجب اتباع جميع قواعد الأمن الصناعي عند تقدير مركبات الزرنيخ نظراً لسميتها الشديدة .

تم أكسدة الزرنيخيت باليود حسب المعادلة التالية :



ويجرى تحليل الزرنيخيت على غرار تقدير الثيوكبريتات مع فارق واحد وهو أنه تضاف البيكربونات قبل المعايرة لتعديل الحمض المتكون .

تؤخذ وزنة من العينة تحوى كمية من الزرنيخيت تعادل تقريباً الكمية منها الموجودة في ٢٥ ملل من محلول ذى عيارية كيميائية محلول اليود القياسى ، وتذاب هذه الوزنة في ٥٠ ملل من الماء في دورق مخروطى سعة ٢٥٠ ملل . يضاف إلى المحلول الناتج ١ جم من بيكربونات الصوديوم ( $\text{NaHCO}_3$ ) و ١ - ٢ ملل من محلول النشا ثم يعاير بمحلول اليود القياسى حتى يتلون المحلول بلون أزرق لا يزول بالخفض .

وعندما يراد تحليل أكسيد الزرنيخور لا تذاب عيته في الماء ، نظراً لأنها لا تذوب فيه ، وإنما تذاب في محلول من هيدروكسيد الصوديوم تركيزه ١ ع ثم يعادل المحلول بالحمض حتى يصبح الوسط حمضياً ضعيفاً .

### تقدير كبريتيد الهيدروجين والكبريتيدات

تستخدم المعايرة المباشرة لمحلول اليود لتقدير كميات صغيرة من كبريتيد الهيدروجين . وهذا ما يحدث ، مثلاً ، عند تقدير كبريتيد الهيدروجين في مياه الشرب المعدنية . أما في حال تقدير كميات أو تراكيز كبيرة منه ، فيفضل

استخدام طريقة المعايرة العكسية نظراً لأنها تعطي نتائج أفضل من الطريقة السابقة .

يتأكسد كبريتيد الهيدروجين باليود وفق المعادلة التالية :



وعند تقدير الكبريتيدات في محاليل ضعيفة التركيز يحضر محلول قياسي من اليود ذو تركيز صغير أيضاً يبلغ حوالى ٠,٠١ ع أو ٠,٠٥ ع .

يتم التقدير هنا كما هو عليه في الأمثلة السابقة . إذ ينقل بالماصة (انظر الصفحة ١٢٩ للاطلاع على كيفية شطف السوائل الطيارة والسامة) إلى دورق المعايرة حجم معين من المحلول المدروس يحوى كمية صغيرة من  $\text{H}_2\text{S}$  ، ثم تعاير هذه الكمية بمحلول من اليود تركيزه ٠,٠١ ع . وإذا كان تركيز محلول اليود القياسى ٠,١ ع وجب تخفيفه عشر مرات مستخدمين لهذا الغرض ماصة ودورقا حجماً . فمثلاً ، يؤخذ بالماصة ٢٥ ملل من محلول اليود وتسكب في دورق حجمى سعته ٢٥٠ ملل ، ثم يكمل الحجم بالماء حتى علامة التدرج . وبعد خلط المحلول تملأ السحاحة به ويشرع في المعايرة حسب الطريقة المألوفة .

#### بند ١٤ - التقدير اليودى للمختزلات بطريقة المعايرة العكسية

للحصول على نتائج أدق وأضمن من النتائج السابقة يعالج أولاً المختزل المدروس بكمية فائضة معينة من محلول اليود ثم يعاير الفائض من اليود بمحلول الثيوكبريتات .

#### تقدير الكبريتيت والكبريتيد

تكون الحسابات التمهيدية في هذا التقدير سهلة جداً عندما يؤخذ محلولاً الثيوكبريتات واليود بتركيز يبلغ حوالى ٠,١ ع ويحوى التقدير بطريقة الماصة . عندئذ يجب أن تؤخذ وزنة من عينة الكبريتيت بحيث يتكون عند إذابتها محلول تركيزه ٠,١ . أما حجم محلول اليود فيجب أن يكون أكبر بمرتين من حجم محلول

المختزل المراد معايرته . ففي هذه الحالة يبقى حوالى نصف الحجم المأخوذ من محلول اليود كفاً لتعويض حجم مماثل له تقريباً من محلول الثيوكيريتات . فإجراء التحليل ، تذاب وزنة دقيقة من الكيريتيت في دورق حجمي وينقل بالماصة ٢٥ ملل من هذا المحلول إلى دورق المعايرة حيث تعالج هناك بـ ٥٠ ملل من محلول اليود (تؤخذ بماصة سعتها ٥٠ ملل) . يعاير الفائض من اليود بمحلول الثيوكيريتات حتى يتلون المحلول بلون أصفر فاتح ، ثم يضاف محلول النشا وتتابع المعايرة حتى زوال اللون .

وهكذا أيضاً يتم تقدير المختزلات الأخرى بهذه الطريقة .

### بند ١٥ - التقدير اليودى للمؤكسدات

يمكن أن يتم التقدير اليودى للمؤكسدات بالمعايرة بطريقة الإبدال كما هو الحال عند تعيين عيار الثيوكيريتات بالبيكرومات (ص ١٩٥) .

تذاب وزنة المؤكسد وتعالج في وسط حمضى بفائض من يوديد البوتاسيوم . عندئذ يحرر المؤكسد كمية مكافئة تماماً من اليود تعاير بمحلول الثيوكيريتات القياسى حيث يقابل كل مكافئ من الثيوكيريتات مكافئاً من المؤكسد المدروس .

ويمكن إجراء التقدير اليودى للمؤكسدات سواء بطريقة الماصة أو بطريقة الوزنات المنفصلة . بيد أن الطريقة الأخيرة تعطى نتائج أفضل .

### تقدير الكلور «الفعال» في مسحوق قصر الألوان

يتألف مسحوق قصر الألوان (bleaching powder) أو هيبوكلوريت الكالسيوم التجارية من هيبوكلوريت الكالسيوم  $\text{Ca(OCl)}_2$  وكلوريد الكالسيوم  $\text{CaCl}_2$  . وبمقتضى ذلك يمكن أن يعبر تقريباً عن تركيبه بالصيغة  $\text{CaOCl}_2$  . يعطى مسحوق قصر الألوان في وسط حمضى كلوراً حراً «فعالاً» :



وهذا الكلور يؤكسد الأيونات  $I^-$  عند معالجة مسحوق قصر الألوان بيوديد البوتاسيوم في وسط حمضي :



ومن الممكن التعبير عن هاتين العمليتين بمعادلة إجمالية واحدة :



وتكافئ الكمية المتحررة من اليود كمية الكلور «الفعال» الموجودة في العينة .

ولتعيين الكلور «الفعال» بطريقة الوزنات المنفصلة نحسب أولا وزنة العينة مع الأخذ بعين الاعتبار كمية الكلور الموجودة فيها تقريبا .

**طريقة العمل :** توزن وزنة من العينة على ميزان كيميائي تكتيكي أولا ثم على ميزان تحليل ، وذلك في أنبوب اختبار محكم السد . تنقل هذه الوزنة إلى دورق غروطى سعته ١٠٠ ملل ويضاف إليها ٥ ملل من الماء المقطر . تدلك الوزنة بسرعة حتى تصبح على شكل عجينة ويستعان لذلك بساق زجاجية ذات نهاية مسطحة تشبه مدقة مستوية صغيرة . وتشطف الساق جيدا بقليل من الماء الذي يجمع في الدورق أيضا ثم ترفع الساق من الدورق . وبعد ذلك يضاف ١,٥ جم من يوديد البوتاسيوم و ١٥ ملل من محلول HCl ذى التركيز ٢ ع ثم يغطى الدورق بزجاجة ساعة ويوضع في مكان مظلم لمدة ١٠ دقائق . وبعد انقضاء هذه المدة يعاير اليود المتحرر بمحلول الثيوكيريتات حتى ظهور لون أصفر فاتح ، ثم يضاف ١ - ٢ ملل من محلول النشا وتتابع المعايرة حتى زوال اللون الأزرق .

**حساب نتيجة التقدير :** لنفرض أن وزنة قدرها ٠,٢٦٠٧ جم من عينة مسحوق قصر الألوان قد أذيت في الماء ثم عولجت بيوديد البوتاسيوم في وسط حمضي . ولقد لزم لمعايرة اليود المتحرر ٢٥,٩٥ ملل من محلول الثيوكيريتات القياسي ( $T = 0.02487 \text{ g/ml}$ ) . ما هي نسبة الكلور «الفعال» في العينة ؟

نحسب عدد الجرامات من الثيوكبريتات المستهلكة في المعايرة :

$$m_1 = VT = 25.95 \times 0.02487$$

ومنها نعلم عدد جرامات الكلور المكافئة لـ  $m_1$  جراما من الثيوكبريتات :

$$\begin{aligned} \frac{E_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}}}{m_1} &= \frac{E_{\text{Cl}}}{x} \\ x &= \frac{m_1 E_{\text{Cl}}}{E_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}}} = \frac{25.95 \times 0.02487 \times 35.453}{248.18} \end{aligned}$$

والآن نحسب نسبة الكلور ( $x_1$ ) في وزنة ( $m_2$ ) من العينة المدروسة :

$$x_1 = \frac{x \times 100}{m_2} = \frac{25.95 \times 0.02487 \times 35.453 \times 100}{248.18 \times 0.2607} = 35.37$$

#### تقدير البرومات

البرومات (أملاح لحمض البروميك) مؤكسدات قوية وتحرر اليود بسهولة من KI في وسط حمضي. وتستغل هذه الخاصية لتقدير البرومات بالطريقة اليودية حيث يتم ذلك بطريقة مماثلة لتقدير الكلور الفعال في مسحوق قصر الألوان. يجري تفاعل برومات البوتاسيوم مع KI حسب المعادلة التالية :



ومن هنا ينتج أن :

$$E_{\text{KBrO}_3} = \frac{M}{6} = \frac{167.00}{6} = 27.83$$

تذوب برومات البوتاسيوم جيدا في الماء. وتتكون من البرومات النقية محاليل لا يتغير عيارها خلال فترة طويلة ، ولهذا تستخدم  $\text{KBrO}_3$  كمحلول قياسي في طريقة من طرائق الأكسدة والاختزال ألا وهي طريقة المعايرة بالبرومات (انظر ص ٢٠٩).

**طريقة العمل :** إن قيمة المكافئ الجرامى لبرومات البوتاسيوم صغيرة ، لذا يفضل إجراء التقدير بطريقة الماصة. تؤخذ وزنة من عينة البرومات المدروسة بحيث



يمكن أن يحضر منها محلول حجمه ٢٠٠ - ٢٥٠ ملل وتركيزه حوالى ٠,١ ع .  
وتوزن هذه الوزنة على ميزان كيميائى تكنيكى أولاً ثم على ميزان تحليلى (على  
زجاجة ساعة ) وتنقل بعد ذلك عن طريق قمع إلى دورق حجمى نصفه مملوء بالماء  
المقطر . وبعد أن تذوب الوزنة كلياً يكمل الحجم بالماء حتى علامة التدرج ثم يخلط  
المحلول جيداً بقلب الدورق رأساً على عقب وتدويره حول محوره فى آن واحد .  
ينقل من هذا الدورق إلى دورق المعايرة حجم معين من المحلول ويضاف إليه حوالى  
١ جم من KI و ١٠ - ١٥ ملل من حمض الهيدروكلوريك ذى التركيز ٢ ع . يعاير  
هذا المزيج ، بعد بقاءه مدة ١٠ دقائق فى مكان مظلم ، بمحلول الثيوكبريتات  
القياسى . وبعد تلون المزيج باللون الأصفر يضاف محلول النشا كما هو الحال فى  
المعايرات السابقة .

وتحسب نتائج التحليل كما هو متبع لدى معايرة حمض الأكساليك  
بالبرمنجنات (انظر ص ١٧٣) .

وبطريقة مماثلة تقدر كمية العديد من المؤكسدات الأخرى ، فمثلاً يمكن  
الاعتماد على تفاعل نحر اليود بواسطة البيكرومات لإجراء تحليل مركبات الكروم  
السداسى التكافؤ وذلك بالطريقة نفسها المتبعة لدى تعيين عيار الثيوكبريتات  
بالببيكرومات .

#### بند ١٦ - التقدير اليودى للنحاس

يعتمد التقدير اليودى للنحاس على التفاعل التالى :



وبالرغم من أن الجهد القياسى للجملة  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{+}$  الذى يساوى ٠,١٧ فولت  
هو أقل من جهد الجملة  $\text{I}_2/2\text{I}^{-}$  (٠,٥٣ فولت) ، إلا أن توازن هذا التفاعل يمكن  
أن يتزاح نحو اليمين نظراً للوبائية CuI الضعيفة . يعاير اليود المتحرر بمحلول  
الثيوكبريتات . وتتطلب إزاحة توازن التفاعل نحو اليمين وجود فائض كبير من يوديد  
البوتاسيوم .

ولإجراء التحليل ، تؤخذ وزنة من ملح النحاس ويحضر منها محلول تركيز ١,٠ ع وذلك بإذابتها في الماء أو الحمض ثم ينقل المحلول إلى دورق حجمي ويكمل حجمه بالماء حتى علامة التدرج . ومن هذا المحلول الناتج ينقل بالماصة حجم معين إلى دورق المعايرة حيث يضاف إليه ٣ - ٤ ملل من محلول  $H_2SO_4$  ذي التركيز ٢ ع و ٢ جم من يوديد البوتاسيوم ، ثم يعاير المزيج فوراً بمحلول الثيوكبريتات بغض النظر عن الراسب المتكون أثناء ذلك . وعند الاقتراب من نهاية المعايرة يضاف ١ - ٢ ملل من محلول النشا وتتابع المعايرة حتى زوال لون المحلول .

ويمكن بطريقة ماثلة ، أى بالمعايرة بطريقة الإبدال ، تقدير كمية مركبات الحديد الثلاثي التكافؤ وفوق الأكاسيد وغيرها من المؤكسدات الأخرى .

ولدى تحليل المنتجات التكنيكية والمركبات الطبيعية يجب الأخذ بعين الاعتبار أن أكاسيد الحديديك ، التي تفرز اليود من يوديد البوتاسيوم ، وكذلك أكاسيد الزرنيخور والأنتيمونوز التي تتفاعل مع اليود ، تعرقل جميعها عملية تقدير النحاس بهذه الطريقة .

## بند ١٧ - علاقة طريقة المعايرة باليود بطرائق المعايرة الأخرى

تتيح طريقة المعايرة باليود إمكانية إجراء عدد كبير من القياسات سواء بطريقة المعايرة المباشرة أو المعايرة العكسية . وتسمح الوسيلة المذكورة أعلاه - «المعايرة بطريقة الإبدال» - بجمع طريقة المعايرة باليود مع طريقة المعايرة بالبرمنجنات . وهذا الجمع بين طرائق مختلفة أثناء التحليل يلعب دوراً عملياً هاماً في الحالات التي يتطلب العمل فيها تقدير مكونات مختلفة في عينة واحدة عن طريق المعايرة بمحاليل قياسية مختلفة . فإذا كانت عيارات المحاليل القياسية المستخدمة معينة بطرائق مختلفة ، وبالتالي فإن الأخطاء المرتكبة أثناء التعيين متباينة أيضاً ، أدى ذلك إلى الحصول على نتائج للتحليل غير متساوية . لذا يفضل في حالات كهذه تعيين تراكيز المحاليل القياسية إما بواسطة مادة أصلية واحدة أو باستعمال أحد المحاليل لتعيين تركيز المحلول الآخر .

فمثلاً ، عندما يقدر الكيريت بالمعايرة باليود ويقدر الكروم بالمعايرة بالبرمنجنات في عينة واحدة من حديد الزهر فإن عيار كل من محلول اليود والبرمنجنات يجب أن يعين بواسطة محلول معاير واحد من الثيوكيرينات .

فتعين عيار كل من محلول البرمنجنات واليود بمحلول واحد من الثيوكيرينات يمكن القول بأن الأخطاء المرتكبة في كلتا الحالتين واحدة ، وبالتالي فإن نتائج التحليل التي تم الحصول عليها بواسطة هذين المحلولين هي نتائج صحيحة بالنسبة لبعضها البعض ، أى يمكن مقارنتها فيما بينها .

#### د - طرائق أخرى للمعايرة بالأكسدة والاختزال

##### بند ١٨ - المعايرة بالكرومات

يمكن استخدام بيكرومات البوتاسيوم كمادة مؤكسدة في تقدير الهفنزلات بالطريقة الحجمية . وتسمى الطريقة التي تعتمد على استعمال هذه المادة المؤكسدة بالمعايرة بالكرومات .

وتتميز البيكرومات عن غيرها من المؤكسدات بدرجة ثباتها العالية . وهي لا تؤكسد شوائب المواد العضوية ، كما هو الحال عند البرمنجنات ، ولا يتغير عيار محاليلها لفترة طويلة جداً بشرط أن تستبعد إمكانية تبخر الماء . والميزة الثانية للبيكرومات هي أنه يمكن محلولها معايرة أيونات الحديدوز في وجود أيونات الكلور التي لا تتأكسد بالبيكرومات .

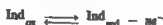
ويحضر محلول البيكرومات القياسي بإذابة وزنة دقيقة من المادة النقية في دورق حجمي .

تعين نقطة التكافؤ في المعايرة بالكرومات بواسطة دليل يدعى ثنائي فنيل أمين . فهذا الدليل يلون المحلول بلون أزرق في حال وجود ولو فائض ضئيل جداً من البيكرومات .

ويعتبر ثنائي فنيل الأمين ممثلاً نموذجياً لدلائل الأكسدة والاختزال التي تلعب

دوراً هاماً في التحليل الحجمي الحديث . فهذه الدلائل ، باعتبارها مجموعات أكسدة واختزال ، تغير لونها نتيجة تحول الشكل المختزل إلى شكل مؤكسد .

إن كل دليل من دلائل الأكسدة والاختزال هو مجموعة أكسدة واختزال تتألف من الشكل المختزل ( $Ind_{red}$ ) والشكل المؤكسد ( $Ind_{ox}$ ) للدليل :



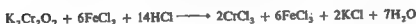
حيث  $n$  عدد الإلكترونات المتبادلة .

ولهذه الجملة المؤلفة من دليل الأكسدة والاختزال جهد قياسي خاص بها . فهو يساوي في حالة ثنائي فنيل الأمين مثلاً  $+ 0.76$  فولت . ويكون الشكل المختزل لثنائي فنيل الأمين عديم اللون بينما يكون الشكل المؤكسد ملوناً بلون أزرق .

نفرض أنه أضيف إلى محلول مختزل ما ذى جهد قياسي يساوي  $E_0$  دليل أكسدة واختزال ذو جهد قياسي  $E_0'$  أكبر من  $E_0$  ثم بدئ بإضافة مؤكسد ذى جهد أكسدة واختزال  $E_0''$  أكبر من الجهدين السابقين . فإن المختزل المدروس سيتأكسد أولاً نظراً لأن التفاعل الأكثر نشاطاً هو التفاعل الذى يمرى بين مجموعتين يكون الفرق بين جهديهما القياسيين أعظمياً ( $E_0'' - E_0' > E_0' - E_0$ ) . حسب الشروط السابقة . وبعد أن يتأكسد المختزل ذو الجهد  $E_0$  بأكمله تبدأ أكسدة الدليل ذى الجهد  $E_0'$  ، والتي يرافقها تغير اللون . وإذا كان اختيار الدليل موقفاً ، فإن لونه لن يتغير إلا بعد أن تكون المادة المدروسة قد تأكسدت كلياً .

### تقدير الحديد

يتم تفاعل أكسدة الحديد بالبيكرومات حسب المعادلة التالية :



ويمكن تقدير الحديد الموجود سواء في خاماته أو أملاحه بواسطة البيكرومات . فلتحقيق ذلك تذاب المينة ويمتزل الحديد باحدى الطرائق المذكورة في فصل «المعايرة بالبرمنجنات» ثم يعاير بمحلول البيكرومات في وسط حمضي وفي وجود ثنائي فنيل الأمين أو ثنائي فنيل أمينو سلفونات الصوديوم .

وفى نهاية المعايرة تتجمع فى المحلول الأيونات  $Fe^{3+}$  التى تؤكسد الدليل مما يتجم عن ذلك ظهور اللون الأزرق قبل الألوان . فلتفادى هذا الأمر يضاف إلى المحلول المعاير حمض الفوسفوريك ذو التركيز ٨٥٪ . فيربط هذا الحمض الأيونات  $Fe^{3+}$  فى معقد ثابت حيث يعزى بذلك عن جو التفاعل . وتستمر المعايرة حتى يتحول لون المحلول الأخضر إلى لون أخضر رمادى ، وبعد ذلك تتابع المعايرة ببطء شديد حتى ظهور لون أزرق بنفسجى .

#### بند ١٩ - المعايرة بالبرومات

غالباً ما تستعمل برومات البوتاسيوم كمادة مؤكسدة فى عمليات المعايرة بالأكسدة والاختزال .

**تحضير المحلول القياسى من برومات البوتاسيوم :** يعاد تبلور برومات البوتاسيوم من محلولها المائى وتجفف فى خزانة التجفيف عند درجة حرارة قريبة من الدرجة  $١٥٠^{\circ}C$  . فإذا تكونت بعد ذلك بلورات نقية من المادة ، يحضر المحلول القياسى بإذابة وزنة دقيقة منها فى دورق حجمى . وفى حال حدوث عكس ذلك ، يحضر أولاً محلول ذو عيارية تقريبية ثم يعين عياره بالثيوكبريتات أو أكسيد الزرنيخور . هذا وتستخدم المعايرة بطريقة الإبدال عند تعيين عيار محلول برومات البوتاسيوم بواسطة الثيوكبريتات حيث تجرى هذه المعايرة كما هى عليه تماماً عند تقدير البرومات ( ص ٢٠٤ ) .

ويتم الحساب استناداً إلى العلاقة التالية :

$$\frac{N_{KBrO_3}}{N_{Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O}} = \frac{V_{Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O}}{V_{KBrO_3}}$$

#### تقدير الزرنيخ

يستعان بمحلول برومات البوتاسيوم القياسى فى أغلب الأحيان لتقدير الزرنيخ والأنتيمون فى تلك المركبات التى يتمعان فيها تكافؤ أصفرى . ويعتمد هذا التقدير

على أن العنصر المدروس يتأكسد إلى تكافؤ أعلى ، بينما تختزل البرومات إلى بروميد .

ويجرى التفاعل في وسط حمضي على النحو التالي :



في نقطة التكافؤ تؤكسد كليا البرومات المضافة  $\text{As}_2\text{O}_3$  إلى  $\text{As}_2\text{O}_5$  أما النقطة الفائضة من البرومات والتي تضاف بعد ذلك ، فتتفاعل مع  $\text{HBr}$  المتجمع في المحلول :



يستدل على وجود البروم المتحرر إما بتلون المحلول بلون أصفر أو بزال الأصباغ الآزوية المضافة كدليل والتي تفكك بالبروم . وعلى هذا الأساس ، فإن النقطة الفائضة الأولى من البرومات هي التي تغير لون المحلول .

ولتقدير الزرنيخيت في المحلول بطريقة المعايرة بالبرومات ، ينقل بالماصة حجم معين من المحلول إلى دورق المعايرة ويحمض بـ ٢٠ ملل من  $\text{HCl}$  ( $\rho=1.12 \text{ g/cm}^3$ ) وتضاف إليه ٥ - ٦ نقاط من دليل الميثيل البرتقالي . يسخن المزيج قليلاً ثم يعاير بمحلول البرومات مع تحريك المزيج باستمرار . وفي المكان الذي تتساقط فيه نقاط محلول البرومات يتكون فائض مؤقت من  $\text{BrO}_3^-$  مما يؤدي إلى انفصال البروم الحر (الذي يتفاعل فيها بعد مع الزرنيخيت) وبالتالي تفكك الدليل أثناء المعايرة حيث ينخفض تركيزه في المحلول عند الاقتراب مع نهاية المعايرة . ولهذا تضاف إلى المزيج في نهاية المعايرة بضع نقاط أخرى من الدليل .

تكرر المعايرة عدة مرات . وفي نهاية كل معايرة ينتظر عدة ثوان بعد إضافة كل نقطة من المحلول . وفي لحظة انتهاء المعايرة يتحول لون المحلول فوراً من وردي ضعيف إلى أصفر باهت . هذا ويمكن الحصول على نتائج مرضية دون استعمال الدليل وذلك عندما تجرى المعايرة في ضوء النهار الساطع -

## تقدير الأنتيمون

يقدر الأنتيمون ، كالزرنيخ تماماً ، في سبائك ومركباته التي يكون فيها ثلاثى التكافؤ . ولا بد عند إذابة السبائك من استعمال كواشف كيميائية لا تستطيع أكسدة الأنتيمون كى لا يحصل على نتائج أقل من النتائج الحقيقية . كما أن التسخين الطويل مع الغليان عند إذابة السبيكة في حمض الهيدروكلوريك يؤدي إلى ضياع قسم من الأنتيمون نظراً لأن مركباته الكلورية طيارة . ويستعان بهذه الطريقة عادة لتقدير الأنتيمون في معادن «البابت» (babbit metals) حيث تذاب العينة في حمض الكبريتيك المركز .

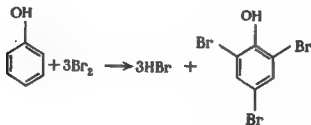
### بند ٢٠ - طريقة الرومات - البروميد

(المعايرة بالبروم)

يستخدم للمعايرة هذه الطريقة مخلوط من الرومات والبروميد ( $K_2CrO_7 + KBr$ ) ويؤدي التفاعل بين هاتين المادتين في وسط حمضى إلى تحرر البروم الذى يتفاعل مع المركبات العضوية الموجودة في المحلول المعاير :



وتستخدم هذه الطريقة في تقدير الفينول والأنيلين وغيرها من مشتقات البنزين (البنزول) الأكسيدية والأمينية . فعندنا يضاف إلى الفينول المدرس ويحعل الوسط حمضياً ثم يعاير المزيج بالبرومات ، فإن البروم المتحرر عندئذ يتفاعل كلياً مع المركب العضوى :



فينول

٦٠٤،٢ - ثلاثى بروم فينول

يظهر من المعادلة أن كل جزئ من الفينول يتفاعل مع ست ذرات من البروم ، وبالتالي فإن مكافئ الفينول يساوى  $M/6$  .

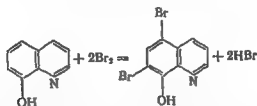
### تقدير الفينول

يحرى التحليل بإذابة حوالى ٠.١ جم من الفينول فى ماء ساخن فى دورق مخروطى سعته ٢٥٠ ملل . يضاف إلى ذلك ١٠ - ٢٠ ملل من محلول  $HCl$  ( $\rho = 1.1 g/cm^3$ ) ثم ١٠٠ - ١٥٠ ملل من الماء و ١٠ ملل من محلول  $KBr$  ذى التركيز ٢٠٪ . يعاير هذا المحلول الساخن بمحلول من البرومات تركيزه ٠.١ ع حتى ظهور لون أصفر فاتح أو يستدل على نهاية المعايرة عندما تودى إضافة نقطة من المحلول المعاير على ورقة مبللة بمحلول النشا ويوديد البوتاسيوم إلى تلوين هذه الورقة . ولا تضيق فى هذه النقاط المأخوذة من المحلول والمضافة إلى الدليل الخارجى « سوى كميات ضئيلة جداً من المادة المدروسة نظراً لأن الحجم الكلى للمحلول المدروس كبير جداً بالمقارنة مع حجم هذه النقاط ، وهو يبلغ حوالى ٢٠٠ ملل . وبالإضافة إلى ذلك ، يكون تركيز الفينول فى المحلول قليلاً فى نهاية المعايرة .

ويتكون أثناء معايرة الفينول راسب أبيض من ثلاثى بروم فينول . وهذا الراسب لا يعيق عملية المعايرة .

### التقدير بواسطة الأوكسين (oxime)

يلعب الأوكسين (٨ - هيدروكسى كينولين أو ٥ - هيدروكسى كينولين) دوراً هاماً فى التحليل الكي الحديث :



ويرسب الأوكسين من المحلول أيونات بعض الفلزات كالألومنيوم والمغنسيوم والحديد والنيكل والكوبلت والزنك والنحاس والمنجنيز ويكون مع هذه الفلزات مركبات يمل فيها فلز مكافئ واحد محل الهيدروجين فى المجموعة الهيدروكسيلية .



بتفاعل كل جزىء من الأوكسين مع ٤ ذرات من البروم وتوجد في جزىء الملح المترسب « بقية من جزيئات الأوكسين ، ولهذا تقابل كل ذرة من الفلز n ذرة من البروم . فمثلاً ، تقابل ذرة الألومنيوم  $3 \times 4 = 12$  ذرة من البروم أو جزيئان من  $KBrO_3$  نظراً لأن مكافئ البروم يساوى وزنه الذرى بينما يساوى مكافئ البرومات  $1/6$  وزنها الجزيئى .

### تقدير الألومنيوم

يتمتع الأوكسين ، بالمقارنة مع المرسبات الأخرى الشائعة الاستعمال في التحليل الكلى ، بعدد من المزايا الهامة . وتتلخص ميزته الرئيسية في أنه يستخدم لترسيب أيونات مختلف الفلزات في وجود أيونات أخرى .

وهكذا يرسب الألومنيوم بالأوكسين في محلول حمضى ضعيف بينما تبقى في المحلول أيونات الفلزات الأرضية القلوية (كالكالسيوم والمغنسيوم والبيريليوم) الموجودة مع الألومنيوم في آن واحد . ويرسب الأوكسين في وسط نشادى الألومنيوم والمغنسيوم معاً . وهو يرسب في وجود حمض الطرطريك كلاً من النحاس والكادميوم والزنك والمغنسيوم ولكنه لا يرسب الألومنيوم .

وعلاوة على ذلك ، فإن رواسب هيدروكسى كينولات الفلزات عبارة عن مواد بلورية يمكن فصلها بسهولة من المحلول وغسلها بسرعة . وأخيراً توجد في راسب هيدروكسى الكينولات كمية ضئيلة جداً من الفلز المدروس ، وبالتالي تكون الخسارة المحتملة في الراسب قليلة - وينجم عنها خطأ صغير جداً ، الأمر الذى يجعل التقدير بهذه الطريقة دقيقاً إلى حد كاف . ففى مثلاً ، لدى ترسيب الألومنيوم بالأوكسين أن كتلة الراسب المتكون أكبر بـ ١٧ مرة من كتلة الألومنيوم الموجود في الوزن . ولهذا يكون الترسيب بالأوكسين ملائماً بوجه خاص عندما تكون كمية الفلز المدروس في العينة قليلة .

يمكن إجراء التقديرات بواسطة الأوكسين سواء بالطريقة الوزنية أو الحجمية . ففي الطريقة الوزنية يوزن الراسب من هيدروكسى الكينولات بعد تجفيفه عند الدرجة ١٠٠ - ١٥٠ م° أو تحميصه سلفاً حتى ثبات كتلته علماً بأنه يتحول عندئذ إلى أكسيد الفلز المدروس .

وفي الطريقة الحجمية يذاب الراسب ويعاير بطريقة البرومات - البروميد (المعايرة بالبروم).

## بند ٢١ - استخدام اليودات وأملاح السريوم والتيتانيوم في معايرات الأكسدة والاختزال

تقدير الأحماض بطريقة الأكسدة والاختزال : يمكن استخدام يودات البوتاسيوم كمادة مؤكسدة في التقدير غير المباشر للأحماض .  
يجرى التفاعل حسب المعادلة التالية :



إن كمية  $\text{KIO}_3$  المستهلكة (وكذلك كمية اليود المتحرر) تكافئ تماماً كمية الحمض .

ويمكن تقدير كمية الحمض في المحلول (تعيين عيار المحلول) بطرائق مختلفة :  
فمثلاً ، تذاب وزنة من  $\text{KIO}_3$  في الماء وتعالج بفائض من محلول  $\text{KI}$  و  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ، ثم يعاير المحلول الناتج بمحلول الحمض المدرس في وجود الميثيل الأحمر . يبقى الوسط محايداً طالما توجد في المحلول  $\text{KIO}_3$  . فما أن تضاف النقطة الفائضة الأولى من الحمض حتى يصبح المحلول حمضياً ويتلون بلون أحمر . وعوضاً عن ذلك ، يمكن أن يعالج حجم معين من محلول الحمض المدرس بفائض من  $\text{KI}$  و  $\text{KIO}_3$  ثم يعاير اليود المتحرر بمحلول الثيوكربونات .

ولهذه الطريقة في تقدير الأحماض مكانة معتبرة نظراً لأنها تجمع بين طريقة المعايرة بالأكسدة والاختزال وطريقة التعادل .

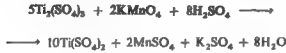
المعايرة بالسريوم : من الممكن استخدام أملاح السريوم الرباعي التكافؤ كمادة مؤكسدة أيضاً نظراً لأن  $\text{Ce}^{4+}$  يختزل بسهولة إلى  $\text{Ce}^{3+}$  الأمر الذي ينجم عنه زوال لون المحلول الأصفر (إن أملاح السريوم الثلاثي التكافؤ عديمة اللون بينما تكون أملاح السريوم الرباعي التكافؤ ملونة بلون أصفر) . ويحضر المحلول القياسي من

الملح  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  . أما عيار المحلول فيتعين بواسطة أكسالات الصوديوم أو الأمونيوم .

هذا وتستخدم أملاح السريوم كمادة مؤكسدة في تلك الحالات التي تستخدم فيها البرمنجنات أيضاً . إلا أنها تتمتع بدرجة ثبات أكبر .

**المعايرة بالتيتانيوم :** تستخدم أحياناً أملاح التيتانيوم الثلاثي التكافؤ (المعايرة بالتيتانيوم) كمادة مختزلة في معايرات الأكسدة والاختزال ، وذلك لأن  $\text{Ti}^{3+}$  يتأكسد بسهولة كبيرة إلى  $\text{Ti}^{4+}$  . وتعتبر الأيونات  $\text{Ti}^{3+}$  مادة مختزلة أقوى من الأيونات  $\text{Sn}^{2+}$  .

تكون كلوريدات التيتانيوم الثلاثي التكافؤ ضعيفة الثبات في المحاليل بينما لا يتغير عيار محلول كبريتات التيتانيوم الثلاثي التكافؤ خلال ٢٠ ساعة ويمكن استخدامه في سحاحات مكشوفة . ويحضر المحلول القياسي من كبريتات التيتانيوم من الملح التجاري ويختزل التيتانيوم بملغم سائل للزنك ثم يعين عيار المحلول بواسطة برمنجنات البوتاسيوم :



## الباب الرابع

### طريقة التعادل

#### أ - الأسس النظرية لطريقة التعادل

##### بند ١ - خصائص تعيين نقطة التكافؤ في طريقة التعادل

طريقة التعادل هي طريقة في التحليل الحجمي تعتمد على التفاعل بين الأيونات  $H^+$  و  $OH^-$ . وتتميز هذه الطريقة عن غيرها من الطرائق الحجمية بصعوبة تعيين نقطة التكافؤ فيها .

ويبدو لأول وهلة أنه إذا جمعت كميتان متكافئتان (مثلا ، حجان متساويان من محلولين متساوي التركيز) من الحمض والقلوى ، فإن المحلول الناتج يصبح متعادلا تماما . إلا أن هذه النتيجة لا تنطبق على جميع الحالات . ففي عدد من الحالات يظهر في نقطة التكافؤ وسط قلوى أو حمضى ضعيف . إذن ، ففي طريقة التعادل تنهى المعايرة في أوساط مختلفة تبعاً لقوة الحمض والقاعدة المراد تعديلها ولهذا فإنه عندما تتابع المعايرة في جميع الحالات حتى ظهور وسط متعادل يكون المحلول عندئذ قد عویر إما أكثر أو أقل من الحد اللازم ، الأمر الذى يؤدي الى الحصول على نتائج غير صحيحة بتاتا .

دعونا نراقب كيف يتغير وسط المحلول في الدورق عندما نعاير ٢٠ ملل من محلول  $CH_3COOH$  ذى التركيز ٠,١ ع بمحلول من  $NaOH$  تركيزه ٠,١ ع .

في بداية المعايرة يوجد في الدورق محلول حمض ضعيف أى أن الوسط حمضى . وتتضاءل حمضية الوسط إذا أضيف محلول  $NaOH$  إلى أن يصبح متعادلا في نهاية الأمر . ويبدو كأنه يجب إنهاء المعايرة في هذه اللحظة . إلا أن الكمية المستهلكة حتى هذه اللحظة من محلول  $NaOH$  ذى التركيز ٠,١ ع هي في الحقيقة ليست ٢٠ ملل وإنما أقل من ذلك بكثير . وهذا يعنى أن كميتي الحمض والقلوى

المختمتين معا ليستا متكافئتين بعد ، وأن المحلول لم يعاير حتى النهاية . وعندما تضاف الكمية المكافئة من NaOH ، أى العشرين مليلترا بأكملها ، يصبح تفاعل المحلول في الدورق قلويا ضعيفا . وعند هذه اللحظة فقط يتحول الحمض بأكمله إلى أسيتات الصوديوم وتنتهى المعايرة .

ومن السهل أن ندرك أنه عندما يعاير محلول من NaOH بمحلول حمض الخليك وتنتهى المعايرة في وسط متعادل يكون المحلول عندئذ قد عویر أكثر من الحد اللازم بكثير نظرا لأنه كان من المفروض في هذه الحالة إنهاء المعايرة في وسط قلوى ضعيف .

ينتج مما ذكر أعلاه أنه لا بد قبل الإقدام على المعايرة بطريقة التعادل من الإجابة على السؤالين التاليين :

- ١- ما هى درجة حمضية أو قلوية المحلول التى يجب عندها إنهاء المعايرة المعنية ؟
- ٢- كيف نعلم عمليا أن درجة حمضية (قلوية) المحلول المعاير في الدورق قد بلغت القيمة المطلوبة ؟

فللإجابة على السؤال الأول يجب ، قبل كل شيء ، أن يعبر بدقة عن درجة حمضية أو قلوية المحلول ، وذلك لأن التقدير الكيفي بأن المحلول «قلوى ضعيف» أو «حمضى ضعيف» لا يكفي هنا أبداً . ولهذا الغرض ، سندرس حالة التوازن في الجملة :



أما الإجابة على السؤال الثانى ، فستوضح عندما نتعرف على نظرية الدلائل .

بند ٢-  $[\text{H}^+]$  و  $[\text{OH}^-]$  في المحاليل المائية للألكتروليتات

كما ذكرنا آنفاً (انظر الجزء الأول «التحليل الكيفي» الباب الرابع بند ٣) ، تتحقق في الماء والمحاليل المائية العلاقة التالية :

$$[\text{H}^+] \times [\text{OH}^-] = K_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-14}$$

وبناء على هذه العلاقة ، فإن حاصل ضرب تركيزي الأيونات  $H^+$  و  $OH^-$  هو قيمة ثابتة وتساوي  $10^{-14}$  (عند الدرجة  $20 - 25^\circ C$ ). وتسمى هذه القيمة بالحاصل الأيوني (ionic product) للماء. ويكون  $[OH^-] = [H^+]$  في الماء النقي كيميائياً ، أى أن :

$$[H^+] = [OH^-] = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \text{ mole/l}$$

ولقد بينا آنفا (انظر الجزء الأول والتحليل الكيفي « الباب الرابع ، بند ٤ ) أنه يستعمل عادة بدلا من قيمة  $[H^+]$  اللوغاريتم السالب لهذه القيمة والذي يسمى بدليل أيونات الهيدروجين (pH) أو الرقم الهيدروجيني :

$$pH = - \log [H^+] = \log \frac{1}{[H^+]}$$

ويكون في الماء النقي أو المحلول المائي المتعادل :

$$pH = - \log 10^{-7} = 7$$

وتتحقق في أى محلول مائي العلاقة التالية :  $pH + pOH = 14$  ومنها :

$$pH = pOH = 7 \quad \text{في المحلول المتعادل}$$

$$pH < 7 ; pOH > 7 \quad \text{في المحلول الحمضي}$$

$$pH > 7 ; pOH < 7 \quad \text{في المحلول القلوي}$$

### بند ٣ - قيم الـ pH لمحاليل الأحماض والقواعد القوية

يمكن اعتبار المحاليل المخففة للأحماض والقلويات القوية محاليل متفككة كلياً من الناحية العملية وذلك لأن درجة تفككها قريبة من الواحد فمثلاً يكون محلول HCl ذو التركيز  $0.001 M$  ع  $0.001$  متفككا بنسبة ٩٩٪ ، أى يمكن عمليا القول بأن توازن تفاعل تفكك حمض الهيدروكلوريك متزاح كلياً نحو اليمين :

$$0.001 \text{ M}$$



$$0.00008 \text{ M} \quad 0.00092 \text{ mole/l} \quad 0.00092 \text{ mole/l}$$

ف عندما يساوى التركيز الكلى لـ  $\text{HCl}$   $0.001 \text{ M}$  يبلغ تركيز الجزيئات غير المتفككة منه  $0.00008 \text{ M}$  فقط .

وعلى هذا ، فإن تركيز الأيونات فى المحاليل المخففة للأحماض القوية يساوى تقريبا التركيز الكلى لمحاليل هذه الأحماض .

$$\text{pH} = -\log C_a = \text{p}C_a , \quad [\text{H}^+] \approx C_a$$

مثال ١ : كم يساوى  $\text{pH}$  محلول من حمض الهيدروكلوريك تركيزه  $0.1 \text{ M}$  ؟  
نكتب الرقم  $0.1$  بالشكل التالى :  $1 \times 10^{-1}$  أو اختصارا  $10^{-1}$  . ويكون عندئذ  
 $-\log 10^{-1} = 1$  و  $-\log 10^{-1} = 1$  أى أن  $\text{pH} = 1$  فى محلول  $\text{HCl}$  ذى التركيز  $0.1 \text{ M}$  .

إذن ، فعندما يعبر عن تركيز محلول حمض قوى بقيمة تتألف من الرقم واحد مضروباً بالرقم عشرة المرفوع لأس ما ، فإن  $\text{pH}$  هذا الحمض تساوى قيمة الأس مع إشارة معاكسة .

ويكون حساب  $\text{pH}$  المحاليل أكثر تعقيدا عندما يعبر عن تراكيزها برقم آخر غير الواحد . فى مثل هذه الحالات ينبى أن نتذكر أن أى عدد  $a$  يساوى العدد  $10^a$  مرفوعاً لأس يساوى لوغاريتم هذا العدد :  $a = 10^{\log a}$  .

مثال ٢ : احسب  $\text{pH}$  محلول من  $\text{HCl}$  تركيزه  $0.05 \text{ M}$  .

$$\text{لدينا هنا } 0.05 = 5 \times 10^{-2} \text{ ثم } [\text{H}^+] = 5 \times 10^{-2} \text{ و } 5 = 10^{\log 5} \approx 10^{0.6990} .$$

اذن

$$[\text{H}^+] = 10^{0.7} \times 10^{-2} = 10^{-2+0.7} = 10^{-1.3} ; \quad \text{pH} = 1.3$$

ويمكن صياغة طريقة حساب pH على النحو التالي : للانتقال من  $[H^+]$  إلى pH يجب أن نطرح من عدد الأرقام العشرية الموجودة بعد الفاصلة في قيمة  $[H^+]$  لوغاريتم الرقم المعنوي الموجود في هذه القيمة . فمثلا ، لدينا  $[H^+] = 0.0002$  . يساوى عدد الأرقام العشرية بعد الفاصلة 4 ، أما لوغاريتم الرقم الصحيح ، فيساوى 0.3 ومنه :

$$pH = 4 - 0.3 = 3.7$$

وللإسراع في إيجاد اللوغاريتمات بدقة تصل إلى رقمين بعد الفاصلة يستعان بالجدول التالي :

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
1	0	04	08	11	15	18	20	23	26	28	1
2	30	32	34	36	38	40	42	43	45	46	2
3	48	49	51	52	53	54	56	57	58	59	3
4	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	4
5	70	71	72	72	73	74	75	76	76	77	5
6	78	79	79	80	81	81	82	83	83	84	6
7	85	85	86	86	87	88	88	89	89	90	7
8	90	91	91	92	92	93	94	94	95	95	8
9	95	96	96	97	97	98	98	99	99	—	9
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	

ويكتفى من أجل الحسابات التقريبية بالعمود الأول في هذا الجدول والذي يبدأ من الأعلى بالرقم 0 .

ويساعد هذا الجدول على إيجاد نتائج أية عملية حسابية بسرعة وبدقة تصل إلى رقمين معنويين .

تحتسب الـ pH لمحاليل القلويات القوية على غرار طريقة حسابها في حالة محاليل الأحماض القوية مع فارق واحد هو أنه تحتسب هنا في أول الأمر قيمة pOH ثم



تستخرج منها قيمة pH علمًا بأن  $pH = 14 - pOH$ . وعلى هذا الأساس ، لدينا في حالة المحاليل المخففة للقواعد القوية :

$$[OH^-] = C_b \quad , \quad pH = 14 - pC_b$$

حيث  $C_b$  تركيز القاعدة ويساوى  $[OH^-]$  ،

$pC_b$  اللوغاريتم العكسي لـ  $C_b$ .

مثال ٣ : احسب pH محلول من KOH تركيزه  $0.001$  ع.

$$[OH^-] = C_b = 0.001 \text{ mole/l} \quad 0.001 = 1 \times 10^{-3} = 10^{-3}$$

$$pOH = pC_b = 3$$

$$pH = 14 - 3 = 11$$

مثال 4 : احسب pH محلول من KOH تركيزه  $0.0025$  ع.

$$[OH^-] = 0.0025 \text{ mole/l} ; 0.0025 = 2.5 \times 10^{-3} = 10^{\log 2.5} \times 10^{-3} =$$

$$= 10^{-3+0.4} = 10^{-2.6} ; pOH = 2.6 ; pH = 14 - 2.6 = 11.4$$

أو بطريقة أبسط : عدد الأرقام العشرية بعد الفاصلة 4 و  $\log 2.5 = 0.4$  ومنه :

$$pOH = 4 - 0.4 = 3.6 ; pH = 14 - 3.6 = 10.4$$

ويتطلب الأمر أحياناً إجراء عمليات حسابية عكسية ، أى إيجاد تركيز أيونات الهيدروجين اعتماداً على القيمة المعروفة لـ pH المحلول . ففي مثل هذه الحالات يستعان بالعلاقة التالية :  $pH = -\log[H^+]$  .

لنفرض أنه يطلب حساب تركيز أيونات الهيدروجين في محلول تبلغ قيمة الـ pH فيه 2.8 . فإذا كان  $-\log[H^+] = +2.8$  فإن  $\log[H^+] = -2.8$  وبالتالي  $[H^+] = 10^{-2.8}$  . ولما كان التعبير عن الرقم بهذه العلاقة غير ملائم لذا يفضل أن يكتب على شكل كسر عشري ، ولهذا يجزأ الأس 2.8 - إلى حدين أحدهما رقم صحيح قريب من الرقم المعنى :  $(+0.2) + (-3) = -2.8$  . عندئذ تكتب هذه العبارة كما يلي :

$$[H^+] = 10^{(0.2) + (-3)} \quad \text{أو} \quad [H^+] = 10^{0.2} \times 10^{-3}$$

نحول الحد الأول إلى كسر عشري محتلط آخذين بعين الاعتبار أن  $a = 10^{0.2}$  . ولهذا نفتش في جدول اللوغاريتمات العكسية عن العدد الذى يساوى لوغاريتمه 0.2 . وهذا العدد (مع التقريب حتى رقمين معنويين) هو 1.6 أى أن  $10^{0.2} = 1.6$  . لنضع هذه القيمة في العبارة السابقة ، فنحصل على :

$$[H^+] = 1.6 \times 10^{-3} = 0.0016 \text{ mole/l}$$

وفي حالة محاليل القلويات القوية حيث تكون pH أكبر من 10 يفضل إيجاد تركيز الأيونات  $OH^-$  وليس تركيز الأيونات  $H^+$  ، وذلك للتخلص من الأرقام التى تحوى عدة أصفار .

فتبلا ، عندما تساوى pH المحلول 12.7 يفضل أولا الانتقال من pH إلى pOH ثم حساب تركيز الأيون  $OH^-$  :

$$pOH = 14 - 12.7 = 1.3$$

$$[OH^-] = 10^{-1.3} = 10^{-2+0.7} = 10^{0.7} \times 10^{-2} = 5 \times 10^{-2} = 0.05 \text{ g.ion/l}$$

بند ٤ - قيم الـ pH لمحاليل القواعد والأمحاض الضعيفة .

تتفكك الأمحاض والقواعد الضعيفة بنسبة قليلة جدا . فبينما يكون محلول HCl ذو التركيز ٠.١ ع (٠.١ جزيئى) متفككا بنسبة ٩٠٪ تقريبا ، نجد أن محلول حمض الخليك  $CH_3COOH$  ذا التركيز نفسه متفكك بنسبة ١.٣٪ فقط . ويتعبّر آخر ، يكون توازن التفاعل

$$0.1 \text{ M}$$



$$0.09866 \text{ M} \quad 0.00134 \text{ mole/l} \quad 0.00134 \text{ mole/l}$$

منزاحا بأكمله تقريبا نحو اليسار ، أى أن الكتلة الرئيسية من الجزيئات تبقى دون تفكك .

وبناء على قانون فعل الكتل يكون :

$$\frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = K_a \quad (1)$$

فمن هذه المعادلة يتعين بسهولة  $[H^+]$  الذى يساوى  $[CH_3COO^-]$  . اما تركيز الجزيئات غير المتفككة فيساوى تقريبا تركيز الكلى ، أى أن  $[CH_3COOH] \approx C_a$  . فيوضع هاتين القيمتين فى المعادلة (1) نحصل على :

$$\frac{[H^+]^2}{C_a} = K_a$$

ومنه

$$[H^+] = \sqrt{K_a \cdot C_a} \quad (2)$$

وإذا أخذنا لوغاريتم هذه العلاقة

$$\log [H^+] = \frac{\log K_a + \log C_a}{2}$$

ثم غيرنا جميع الإشارات ، حصلنا على :

$$-\log [H^+] = \frac{(-\log K_a) + (-\log C_a)}{2}$$

حيث

$$-\log C_a = pC_a , \quad -\log K_a = pK_a , \quad -\log [H^+] = pH$$

ومنه

$$pH = \frac{pK_a + pC_a}{2} \quad (3)$$

وهذا يعنى أن الـ pH لمحلول حمض ضعيف تساوى نصف مجموع اللوغاريتمين العكسين لثابت التفكك الألكترولى وتركيز الحمض المعنى .

مثال ١ : احسب pH محلول من  $CH_3COOH$  تركيزه ٠,١ م .

$$pC_a = 1 \quad \text{أى} \quad C_a = 0.1 = 10^{-1}$$

$$K_a = 1.8 \times 10^{-5} = 10^{\log 1.8} \times 10^{-5} = 10^{0.26} \times 10^{-5} = 10^{-5+0.26} = 10^{-4.74}$$

ومنه

$$pK_b = 4.74 \quad ; \quad pH = \frac{4.74 + 1}{2} = 2.87$$

وبطريقة مماثلة نستخرج العلاقة المخصصة لتحسين pOH القواعد الضعيفة .  
فمثلاً ، تكون هذه العلاقة في حالة  $NH_4OH$  على النحو التالي :

$$\frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_4OH]} = K_b$$

حيث  $K_b$  ثابت تفكك  $NH_4OH$  .

ولما كان  $[OH^-] = [NH_4^+]$  و  $[NH_4OH] = C_b$  فإننا نحصل بعد وضع هذه القيم في العلاقة السابقة على مايلي :

$$\frac{[OH^-]^2}{C_b} = K_b \quad [OH^-] = \sqrt{K_b \cdot C_b}$$

وأخيراً نحصل بعد أخذ لوغاريتم هذه العلاقة وتغيير الإشارات فيها ثم إدخال الرمز "p" على :

$$pOH = \frac{pK_b + pC_b}{2} \quad pH = 14 - \frac{pK_b + pC_b}{2}$$

مثال ٢ : احسب pH محلول من  $NH_4OH$  تركيزه ٠,٢ ع .

$$K_b = 1.8 \times 10^{-5} = 10^{\log 1.8} \cdot 10^{-5} = 10^{0.26} \times 10^{-5} = 10^{-4.74}$$

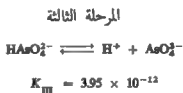
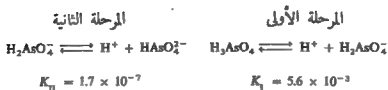
$$C_b = 0.2 = 2 \times 10^{-1} = 10^{\log 2} \times 10^{-1} = 10^{0.3} \times 10^{-1} = 10^{-0.7}$$

$$pK_b = 4.74 \quad pC_b = 0.7$$

$$pOH = \frac{4.74 + 0.7}{2} = 2.72 \quad pH = 14 - 2.72 = 11.28$$

تعتبر الأحماض العديدة القاعدية لدى حساب pH محاليلها كأحماض أحادية القاعدية ، وذلك لأنها تتفكك تدريجياً على عدة مراحل حيث يكون التفكك في المرحلة الأولى أكثر وضوحاً من غيره . فمثلاً ، يتفكك حمض الزرنيخيك الثلاثي

القاعدية على مراحل لكل منها ثابت تفكك خاص بها :



وواضح أن الأيونات  $\text{H}^+$  الموجودة في المحلول قد تكونت جميعها تقريبا من جراء تفكك  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  في المرحلة الأولى .

### بند ٥ - ال pH لمحاليل الأملاح المملأة

عندما تعابير قاعدة ضعيفة بمحضر قوى ، فإن محلول الملح المتكون في لحظة التكافؤ (أى في اللحظة التي يوجد فيها حجان متكافئان من الحمض والقوى ) لن يكون محايداً ، أى أن pH لن تساوى 7 .

فلمعرفة قيمة pH التي يجب عندها في هذه الحالة إنهاء المعايرة لابد أن نتعلم كيفية حساب ال pH لمحلول الملح المتكون .

وهكذا ، يتحقق التوازن التالى لدى معايرة محلول النشادر بمحضر الهيدروكلوريك :



ففي المحلول الناتج مستحد الأيونات  $\text{NH}_4^+$  مع الأيونات  $\text{OH}^-$  التى توجد دائماً في الماء بكمية قليلة . وسيجرى التفاعل جزئياً في الاتجاه العكسى . أى أنه مستحدث حملة  $\text{NH}_4\text{Cl}$  :



وبإهمال الأيونات  $\text{Cl}^-$  يمكن كتابة التفاعل على النحو التالي :



إذن ، فالأيونات الموجبة من القاعدة الضعيفة تتحد مع الأيونات  $\text{OH}^-$  العائدة للماء مما ينتج عن ذلك تحرر الأيونات  $\text{H}^+$  حيث يصبح وسط المحلول حمضياً ويزداد تركيز أيونات الهيدروجين .

وكما كانت القاعدة أضعف انزاح التوازن أكثر فأكثر من اليسار إلى اليمين . ومن هنا ينتج أن التركيز  $[\text{H}^+]$  في المحلول يتعين بقدرة القاعدة الضعيفة على التفكك ، أى بقيمة ثابت تفككها :

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]} \quad (1)$$

ولما كان مقدار  $[\text{H}^+]$  الذى يهمنا لا يدخل فى هذه العلاقة ، لذا نقسم الحاصل الأيونى للماء على هذه العلاقة :

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$$

$$\frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_b} = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-][\text{NH}_4\text{OH}]}{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]} \quad (2)$$

وباختصار  $[\text{OH}^-]$  من البسط والمقام نحصل على :

$$\frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_b} = \frac{[\text{H}^+][\text{NH}_4\text{OH}]}{[\text{NH}_4^+]} \quad (3)$$

تسمى النسبة بين الحاصل الأيونى للماء وثابت تفكك القاعدة الضعيفة بثابت الحمأة ويرمز إليه بـ  $K_a$  :

$$K_a = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_b}$$

إن خارج قسمة قيمة ثابتة على أخرى هو قيمة ثابتة أيضاً . لذا ، فإن  $K_a$  قيمة ثابتة تعبر عن قدرة ملح القاعدة المعنية على الدخول فى تفاعل الحمأة .

ولاستخراج المعادلة النهائية يجب إدخال بعض التعديلات على المعادلة ( 3 ) .  
ويظهر من معادلة حلمأة  $\text{NH}_4\text{Cl}$  أنه عندما يتكون جزء من  $\text{NH}_4\text{OH}$  يتكون ايون  
واحد من  $\text{H}^+$  أيضاً . وهذا يعنى أن  $[\text{H}^+] = [\text{NH}_4\text{OH}]$  . وبالإضافة لذلك ، يمكن  
اعتبار  $[\text{NH}_4^+]$  مساوياً لتركيز الملح  $\text{NH}_4\text{Cl}$  المتكون . أى  $[\text{NH}_4^+] = C_s$  وذلك لأن  
الأملاح جميعها تفكك جيداً في المحاليل المخففة . فانطلاقاً من هذه الاعتبارات  
نجرى التبديل في المعادلة ( 3 ) فتأخذ عندئذ الشكل التالى :

$$\frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_b} = \frac{[\text{H}^+]^2}{C_s}$$

ومنه

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}} \cdot C_s}{K_b}} \quad (4)$$

ولإيجاد قيمة pH نأخذ لوغاريتم هذه العلاقة ونغير الإشارات ثم نعبّر عن  
اللوغاريتمات السالبة بالرمز p :

$$\text{pH} = \frac{\text{p}K_{\text{H}_2\text{O}} + \text{p}C_s - \text{p}K_b}{2} \quad (5)$$

ومنا

$$\frac{\text{p}K_{\text{H}_2\text{O}}}{2} = 7 \quad \text{و} \quad \text{p}K_{\text{H}_2\text{O}} = 14$$

وبإخراج هذا العدد الصحيح من الكسر نحصل على الشكل النهائى لعبارة  
ال pH لمحلول ملح مشتق من حمض قوى وقاعدة ضعيفة :

$$\text{pH} = 7 + \frac{\text{p}C_s - \text{p}K_b}{2} \quad (6)$$

تستخرج العلاقة اللازمة لتحديد ال pH في محلول ملح مشتق من أنيونات  
حمض ضعيف وكاتيونات قاعدة قوية ( مثلاً  $\text{CH}_3\text{COONa}$  ) بطريقة مماثلة للطريقة  
الآتية الذكر ، بشرط أن يعوض هنا عن  $K_b$  بـ  $K_a$  وذلك لأن التركيز  $[\text{H}^+]$  في  
هذه العلاقة يتعين بثابت تفكك المكون الضعيف . فإذا قسمنا العلاقة

$\text{CH}_3\text{COOH}$  لتفكك  $[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_{\text{H}_2\text{O}}$  على معادلة قانون التوازن الأيوني  
واختصرنا الحدود المتشابهة ، حصلنا على المساواة التالية :

$$\frac{[\text{OH}^-][\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_a} = K_b$$

ومنها يتبع أن :

$$\frac{[\text{OH}^-]^2}{C_s} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_a}$$

نظراً لأن معادلة حلماة  $\text{CH}_3\text{COONa}$  .



تقضى بأن  $[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{OH}^-]$  و  $C_s = [\text{CH}_3\text{COO}^-]$  .

نجد من معادلة الحاصل الأيوني للماء أن :

$$[\text{OH}^-]^2 = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}^2}{[\text{H}^+]^2}$$

وبالتالي :

$$\frac{K_{\text{H}_2\text{O}}^2}{[\text{H}^+]^2 C_s} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_a}$$

ومنه

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}}^2 \cdot K_a}{C_s}}$$

$$\text{pH} = 7 + \frac{\text{p}K_a - \text{p}C_s}{2} \quad (7)$$

مثال ١ : احسب قيمة الـ pH لمحلول من  $\text{NH}_4\text{Cl}$  تركيزه ٠,١ ع  
(  $K_b = 1.79 \times 10^{-5}$  من أجل  $\text{NH}_4\text{OH}$  ) .

$$C_s = 0.1 = 10^{-1} \quad ; \quad \text{p}C_s = 1$$

$$K_b = 1.79 \times 10^{-5} \quad ; \quad \text{p}K_b = 5 - \log 1.79 = 5 - 0.26 = 4.74$$



نضع هذه المعطيات في العلاقة (6) ، فنحصل على :

$$pH = 7 + \frac{1 - 4.74}{2} = \frac{15 - 4.74}{2} = 5.13$$

مثال ٧ : عند أية قيمة لـ pH يجب إنهاء معايرة محلول من  $NH_4OH$  تركيزه ٠,١ ع بمحلول HCl ذى التركيز نفسه ؟

نحسب تركيز الملح ( $C_s$ ) في نقطة التكافؤ. فبأن تركيز كل من المحلولين يساوى ٠,١ ع ، لذا سيتجمع أثناء المعايرة حجمان متساويان منها ، وبالتالي يصبح الحجم الكلى فى دورق المعايرة عند لحظة التكافؤ أكبر بمرتين من الحجم الأصلي. ولهذا لن يساوى  $C_s$  عندئذ ٠,١ ع وإنما يصبح أقل من هذه القيمة بمرتين أى ٠,٠٥ ع. وبالتالي :

$$C_s = 0.05 = 5 \times 10^{-2} , pC_s = 2 - \log 5 = 2 - 0.7 = 1.3$$

ونعيد ضمن معطيات المثال السابق أن  $pK_b = 4.74$ . إذن

$$pH = 7 + \frac{1.3 - 4.74}{2} = \frac{15.3 - 4.74}{2} = 5.28$$

مثال ٨ : عند أية قيمة لـ pH يجب إنهاء معايرة محلول من  $CH_3COOH$  تركيزه ٠,٢ ع بمحلول من NaOH تركيزه ٠,١ ع ؟

إن تركيز المحلول الثانى أقل بمرتين من تركيز المحلول الأول ، وسيكون الحجم المستهلك من محلول NaOH أكبر بمرتين من الحجم المأخوذ من  $CH_3COOH$ . ولهذا سيزداد الحجم فى الدورق لحظة انتهاء المعايرة ثلاث مرات ، ولن يساوى عندئذ تركيز  $CH_3COONa$  ٠,٢ ع بل سيكون أقل من هذه القيمة بثلاث مرات أى ٠,٠٧ ع تقريباً. وبالتالي :

$$C_s = 0.07 = 7 \times 10^{-2} \quad pC_s = 2 - \log 7 = 2 - 0.85 = 1.15$$

وبالمقابل ، نحصل من أجل  $\text{CH}_3\text{COOH}$  على ما يلي :

$$K_a = 1.85 \times 10^{-5} , \quad pK_a = 5 - \log 1.8 = 5 - 0.26 = 4.74$$

وأخيراً نجد بناء على العلاقة ( ٧ ) أن :

$$\text{pH} = 7 + \frac{4.74 - 1.15}{2} = 7 + \frac{3.59}{2} = 8.80$$

ومن السهل استخراج العلاقة اللازمة لحساب قيمتي  $\text{pH}$  و  $[\text{H}^+]$  لمحلول ملح مشتق من حمض ضعيف وقاعدة ضعيفة . ولهذا الغرض يستعان بقيمتي  $K_b$  و  $K_a$  . وبعد إجراء عدد من التحويلات نحصل في نهاية الأمر على ما يلي :

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}} K_a}{K_b}}$$

$$\text{pH} = 7 + \frac{pK_a - pK_b}{2} \quad (8)$$

وعندما تتحقق المساواة  $K_a = K_b$  (كما هو الحال ، مثلاً ، بالنسبة إلى  $\text{NH}_4\text{OH}$  و  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) يصبح الكسر في العلاقة السابقة مساوياً للصفر وبالتالي يكون  $\text{pH} = 7$  .

**بند ٦ - قيم الـ pH لخالييل الأحماض والقواعد في وجود الأملاح المشتقة منها**

عندما يعاير حمض قوى بقلوى قوى يوجد في دورق المعايرة الحمض القوى ، أى المتفكك جيداً ، مع ملح قوى التفكك أيضاً ، علماً بأن تركيز هاتين المادتين يكون غير كبير نسبياً . ففي هذه الظروف لن يؤثر أنيون الملح (أو الكاتيون في حالة القلوى) تأثيراً ملموساً على  $[\text{H}^+]$  في حالة معايرة الحمض أو على  $[\text{OH}^-]$  في حالة معايرة القلوى .

ولهذا عندما يعاير حمض قوى بقاعدة قوية (أو العكس) ، فإن تركيز الأيونات  $\text{H}^+$  (أو تركيز  $\text{OH}^-$ ) في المحلول المعاير ، وبالتالي قيمة الـ pH لهذا

المحلول ، يتعين فقط بكمية الحمض (أو القاعدة) المتبقى غير المعابر ، ولن يتعلق هذا التركيز بتركيز الملح المتكون .

وعندما يعاير حمض ضعيف بقاعدة قوية ، فإن الملح المتكون في المحلول ، خلافا للحالة السابقة ، يؤثر تأثيرا ملموسا على توازن تفكك الحمض وذلك من جراء تكون مخلوط منظم (buffer mixture) .

ويكون في المحلول المنظم المؤلف من حمض ضعيف وملحه (انظر الجزء الأول «التحليل الكيفي» الباب الرابع ، بند ٨) :

$$[H^+] = \frac{K_a \cdot C_a}{C_b}$$

$$pH = pK_a + pC_a - pC_b \quad (9)$$

ولدى معايرة قاعدة ضعيفة بحمض قوى ينشأ في المحلول المعابر مخلوط يتألف من القاعدة الضعيفة وملحها المتكون من الحمض القوى . ويكون في هذه الحالة :

$$[OH^-] = \frac{K_b \cdot C_b}{C_a}$$

$$[H^+] = \frac{K_{H_2O} \cdot C_a}{K_b \cdot C_b}$$

$$pH = 14 - (pK_b + pC_b - pC_a) \quad (10)$$

مثال ١ : أضيف إلى ٢٠ ملل من محلول  $CH_3COOH$  ذي التركيز ٠,١ ع ٥ ملل من محلول  $NaOH$  تركيزه ٠,١ ع . احسب pH المحلول الناتج .

نحسب تركيز  $CH_3COOH$  المتبقى بدون معايرة : بما أن الـ ٥ ملل من محلول  $NaOH$  ذي التركيز ٠,١ ع تقابل ٥ ملل من محلول  $CH_3COOH$  ذي التركيز نفسه ، لذا يبقى بدون معايرة ٢٠ - ١٥ = ٥ ملل من محلول  $CH_3COOH$  ذي التركيز ٠,١ ع . إلا أن كمية  $CH_3COOH$  الموافقة لهذا الحجم من محلوله ذي التركيز ٠,١ ع ستوزع في حجم قدره ٢٠ + ٥ = ٢٥ ملل . ومنه :

$$C_a = \frac{0.1 \times 15}{25} = 0.06 \text{ n}$$

نعين الآن  $C_1$ ، إن كمية  $CH_3COONa$  المتكونة من تعادل  $CH_3COOH$  بـ ٥ ملل  
من محلول  $NaOH$  ذى التركيز ٠,١ ع والمكافئة لـ ٥ ملل من محلول ذى التركيز  
٠,١ ع ستوزع هي الأخرى في ٢٥ ملل من المحلول :

$$C_1 = \frac{0.1 \times 5}{25} = \frac{0.1}{5} = 0.02 \text{ n}$$

لنحول  $C_1$  و  $C_2$  إلى  $pC_1$  و  $pC_2$ :

$$C_1 = 0.06 = 6 \times 10^{-2} ; pC_1 = 2 - \log 6 = 2 - 0.78 = 1.22$$

$$C_2 = 0.02 = 2 \times 10^{-2} ; pC_2 = 2 - 0.3 = 1.7$$

فبمعرفة أن  $pK_a = 4.74$  (من الأمثلة السابقة) ووضع القيم المحسوبة في العلاقة  
(٩) نحصل على :

$$pH = 4.74 + 1.22 - 1.7 = 4.26$$

مثال ٢ : كم يساوى pH المحلول المعالج عندما يضاف إلى ٢٠ ملل من محلول  
 $NH_4OH$  ذى التركيز ٠,١ ع ١٠ ملل من محلول  $HCl$  ذى التركيز ٠,١ ع ؟  
بما أنه قد بقي من محلول  $NH_4OH$  ذى التركيز ٠,١ ع بدون معايرة  
٢٠ - ١٠ = ١٠ ملل ، فإن الكمية الموافقة من  $NH_4OH$  لن تتواجد في ١٠ ملل  
وإنما في ٣٠ = ١٠ + ٢٠ ملل من المحلول :

$$C_1 = \frac{0.1 \times 10}{30} = 0.03 = 3 \times 10^{-2} ; pC_1 = 2 - \log 3 = 2 - 0.48 = 1.52$$

$$C_2 = \frac{0.1 \times 10}{30} = 0.03 ; pC_2 = 1.52$$

فاذا علمنا أن  $pK_b = 4.74$  ووضعنا القيم الناتجة في العلاقة (١٠) حصلنا على :

$$pH = 14 - (4.74 + 1.52 - 1.52) = 9.26$$

هذا وتدرج جميع العلاقات المستخرجة أعلاه في الجدول ١ الذى يجب  
الاستعانة به عند تعيين pH المحاليل .

العلاقات المستخدمة في حساب  $pH$  و  $pOH$  لحضن الغايل

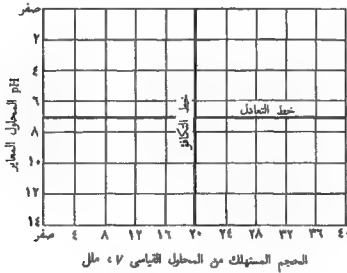
$pOH$	$[OH^-]$	$pH$	$[H^+]$	الملاحظات
-	-	$pC_a$	$\frac{C_a}{K \cdot \frac{K_{H_2O}}{C_b}}$	حضن قوى
$pC_b$	$C_b$	$14 - pC_b$		قوى قوى
-	-	$\frac{pK_a + pC_a}{2}$	$\frac{\sqrt{K_a \cdot C_a}}{K \cdot \frac{K_{H_2O}}{C_b}}$	حضن ضعيف
$\frac{pK_b + pC_b}{2}$	$\sqrt{K_b \cdot C_b}$	$14 - \frac{pK_b + pC_b}{2}$	$\frac{\sqrt{K_b \cdot C_b}}{\sqrt{K_b \cdot C_b}}$	قوى ضعيف
-	-	$7 + \frac{pC_a - pK_b}{2}$	$\sqrt{\frac{K_{H_2O} \cdot C_a}{K_b}}$	ملح مشق من : قاعدة ضعيفة وحضن قوى
-	-	$7 + \frac{pK_a - pC_b}{2}$	$\sqrt{\frac{K_{H_2O} \cdot K_a}{C_b}}$	قاعدة قوية وحضن ضعيف
-	-	$pK_a - pC_b$	$\sqrt{\frac{K_{H_2O} \cdot K_a}{K_b}}$	قاعدة ضعيفة وحضن ضعيف
-	-	$pK_a + pC_a - pC_b$	$\frac{K_a \cdot C_a}{C_b}$	حضن ضعيف + ملح
$pK_b + pC_b - pC_a$	$\frac{K_b \cdot C_b}{C_a}$	$14 - (pK_b + pC_b - pC_a)$	$\frac{K_{H_2O} \cdot C_b}{K_b \cdot C_b}$	قاعدة ضعيفة + ملحها

## بند ٧ - منحنيات المعايرة

عندما يضاف محلول قلوى إلى حمض ما تتغير درجة حمضية المحلول المعاير ويتحول تفاعل الوسط من حمضى إلى متعادل قلوئى . إذن يتعلق pH المحلول المعاير بحجم المحلول القياسى المضاف وتركيزه . ومن الملائم جدا أن يعبر عن هذه العلاقة ببيانها حيث تنقل قيم الـ pH على محور الصادات وتنقل الحجم المضاف لها من المحلول القياسى المضاف على محور السينات .

ويسمى المنحنى المبر عن تغير قيم pH المحلول المعاير تبعا لحجم المحلول القياسى المضاف بمنحنى المعايرة (titration curve) .

يتغير تركيز الأيونات  $H^+$  أثناء المعايرة ضمن مجال واسع جدا . فمثلا ، يتغير  $[H^+]$  أثناء معايرة  $H_2SO_4$  ذى التركيز ٠,١ ع بمحلول NaOH من ١٠- إلى ١٠-٧ . ويتغير التركيز عشر مرات عندما يتغير أس العشرة بمقدار الواحد ، ولهذا يتغير  $[H^+]$  فى المثال المذكور ١٠٠٠٠٠ مرة . وطبيعى أنه من غير الممكن ترتيب هذه القيم فى شكل بيانى . ومن هنا نظهر بوضوح أفضلية التعبير عن حموضة المحاليل بالرمز pH ، ذلك أن الـ pH فى المثال المذكور تزداد ٧ مرات فقط .



شكل ٦٩ . شبكة مخصصة لرسم منحنيات المعايرة

لنهيئ شبكة لرسم منحنيات المعايرة (شكل ٦٩) ورتب على محور السينات حجم المحلول القياسي المضاف وعلى محور الصادات قيم  $pH$ . ونسمي الخط الأفقي للمار من النقطة الموافقة لـ  $pH=7$  بخط التعادل كما نسمي الخط العامودي المار من النقطة الموافقة للحجم المستهلك من المحلول القياسي في المعايرة (٢٠ ملل مثلاً) بخط التكافؤ. وفي الحالات التي تتساوى فيها عيارية كل من المحلول المعاير والمحلول القياسي يوافق هذا الخط حجم المحلول المعاير وحجم المحلول القياسي المستهلك لحظة انتهاء المعايرة (في نقطة التكافؤ).

رسم منحنى المعايرة : يقصد برسم منحنى المعايرة وضع النقاط التالية على الشكل البياني :

١ - النقطة الأصلية للمعايرة ، وتوافق قيمة  $pH$  المحلول المعاير قبل بدء المعايرة . وتوجد هذه النقطة دائماً على الخط العامودي الموافق لحجم قدره صفر ملل من المحلول القياسي .

٢ - نقطة التكافؤ ، وتدل على قيمة الـ  $pH$  التي يجب عندها إنهاء المعايرة . وتقع دائماً على خط التكافؤ .

٣ - توضع النقاط الوسطية للمنحنى ، والتي تبين كيف تتغير  $pH$  المحلول أثناء عملية المعايرة .

ولوضع هذه النقاط على شبكة الشكل البياني يستعان بالعلاقات المستخرجة آنفاً والحاصبة بتعيين  $pH$  مختلف المحاليل (انظر الجدول ١) .

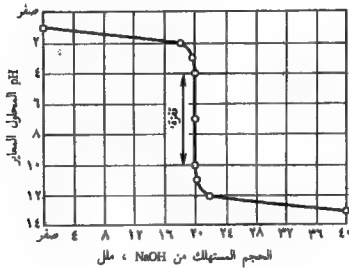
ومن الواضح أن شكل منحنى المعايرة يتوقف على طبيعة التأثير المتبادل بين المحلول المعاير والمحلول القياسي . وسندرس فيما يلي الأنواع الأساسية لمنحنيات المعايرة .

#### بند ٨ - منحنى معايرة حمض قوي بقاعدة قوية

لنراقب كيف تتغير حمضية محلول من  $HCl$  لدى معايرته بمحلول من  $NaOH$  . ولنفرض أنه يوجد في دورق المعايرة ٢٠ ملل من محلول  $HCl$  ذي التركيز ٠,١ ع

وأن السحاحة مملوءة بمحلول  $\text{NaOH}$  ذى التركيز ٠,١ ع أيضا .

**النقطة الأصلية لمنحنى المعايرة :** نجد أولا النقطة الأصلية لمنحنى المعايرة ، أى  $\text{pH}$  المحلول قبل بدء المعايرة ، ونسجل هذه النقطة على شبكة الرسم البياني (شكل ٧٠) . ولقد أخذ للمعايرة محلول من  $\text{HCl}$  تركيزه ٠,١ ع ، ولهذا يساوى  $\text{pH}$  المحلول فى دورق المعايرة ١ . إذن ، فإنحادثنا النقطة الأصلية لمنحنى المعايرة هما :  $v = 0$  و  $\text{pH} = 1$  .



شكل ٧٠ . منحنى معايرة حمض قوى (٠,١ ع من  $\text{HCl}$ ) بقاعدة قوية (٠,١ ع من  $\text{NaOH}$ )

**النقطة النهائية فى المنحنى :** نعين الآن النقطة النهائية لمنحنى المعايرة أو نقطة التكافؤ . فيما أن عيارية كل من المحلولين تساوى ٠,١ ، لذا سيلزم لمعايرة ٢٠ ملل من محلول  $\text{HCl}$  ٢٠ ملل من محلول  $\text{NaOH}$  أيضا . إذن يجب أن نجد على محور الحجم النقطة الموافقة للحجم ٢٠ ملل . وفى نقطة التكافؤ يساوى  $\text{pH}$  المحلول ٧ وذلك لأن فى هذه اللحظة تعادل كليا  $\text{HCl}$  وسيوجد فى المحلول عندئذ الملح  $\text{NaCl}$  المتكون من أنيونات الحمض القوى وكاتيونات القاعدة القوية . وملح كهذا لا يخضع لعملية الحلمأة لذا يصبح وسط المحلول متعادلا تماما ، إذن فإنحادثنا نقطة التكافؤ فى منحنى المعايرة المعنى هما :  $v = 20$  و  $\text{pH} = 7$  .



**النقاط الوسطية :** بعد تعيين النقطتين الأصلية والنهائية نتنقل إلى تحديد شكل الخط الرابط بينها أى كيفية تغير حمضية المحلول المعاير أثناء المعايرة . وسنسجل على الشكل البياني النقاط التابعة لكل قيمة صحيحة من قيم الـ pH .

لدينا فى النقطة الأصلية  $pH=1$  أى  $[H^+]=[HCl]=0.1\text{ n}$  . أما النقطة التالية على المنحنى ، فيجب أن توافق القيمة  $pH=2$  و  $[H^+]=[HCl]=0.01\text{ n}$  ، أى أن تركيز HCl يجب أن ينخفض ١٠ مرات . ومن الواضح أنه لكى يبقى عشر الكمية المأخوذة من HCl للمعايرة أى  $١ \times ٢٠ = ٢٠$  ملل ، يجب أن يعاير  $٠.٩ \times ٢٠ = ١٨$  ملل من محلول HCl ، الأمر الذى يتطلب ١٨ ملل من محلول NaOH .

إذن فاحداثيا النقطة الوسطية الأولى هما :  $V=18$  و  $pH=2$  . ويتضح من هنا أن حمضية المحلول تتضاءل فى بداية المعايرة ببطء شديد : فلقد استهلك من السحاحة ١٨ ملل NaOH من أصل العشرين مليترا بينما لم تتغير قيمة الـ pH من جراء ذلك سوى درجة واحدة (من ١ إلى ٢) .

ولنخفض تركيز الحمض عشر مرات أخرى من  $٠.٠١\text{ ع}$  إلى  $٠.٠٠١\text{ ع}$  والحصول على القيمة  $pH=3$  يجب أن تعاير تسعة أعشار الكمية المتبقية من HCl ، أى  $٠.٩ \times ٢ = ١.٨$  ملل ، الأمر الذى يتطلب تحقيقه ١.٨ ملل من محلول NaOH . وسيسهلك حتى تلك اللحظة  $١.٨ + ١٨ = ١٩.٨$  ملل من محلول NaOH ، إذن ، فاحداثيا النقطة الوسطية الثانية هما :  $pH=3$  ،  $V=19.8$  . ويدل وضع هذه النقطة على أن منحنى المعايرة ينعطف بين النقطتين الموافقتين لـ ١٨ و ١٩.٨ ملل من القاعدة المضافة انعطافا حادا تزداد بعده الـ pH بسرعة .

ولإيجاد النقطة التالية من منحنى المعايرة يجب أن تعاير مرة أخرى تسعة أعشار الكمية المتبقية من HCl ، أى  $٠.٩ \times ٠.٩ = ٠.٨١$  ملل . وهذا يتطلب ٠.٨١ ملل من محلول NaOH . إذن ، فاحداثيا النقطة الوسطية الثالثة هما :  $pH=4$  و  $V=18+1.8+0.18=19.98$  . يتج من ذلك أنه لا يبقى فى هذه النقطة من العشرين مليترا المأخوذة للمعايرة من HCl سوى  $٠.٠٩$  ملل بدون معايرة .

ولو كان بالإمكان أن يضاف إلى المحلول المعاير  $٠.٠٩$  ملل من محلول NaOH ، لتعادل الحمض كله وأصبحت قيمة pH المحلول مساوية ٧ ، أى أنها تزداد فجأة

من ٤ إلى ٧ ، ولكانت هذه هي نقطة التكافؤ التي تدل على أن المعايرة قد انتهت . ولكن الذي يتم عمليا هو أننا نضيف أثناء المعايرة نقاطا كاملة من المحلول القياسي ، ويساوي حجم النقطة الواحدة ٠,٠٤ ملل . فعندما نضيف نقطة كاملة ، أى ٠,٠٤ ملل ، من محلول NaOH ذى التركيز ٠,١ ع فإننا بذلك نجاوز الحجم اللازم لبلوغ نقطة التكافؤ بمقدار ٠,٠٢ ملل ، وهذا يعنى أننا لن نحصل فى دورق المعايرة على محلول متعادل ، بل على محلول قلوئى ضعيف جدا . ولهذا ، فإن pH المحلول لن تتغير بالمقارنة مع النقطة الوسطية الثالثة ، حيث  $pH=4$  ، بمقدار ثلاث وحدات (حتى  $pH=7$  ) ، وإنما ستتغير بمقدار ٦ وحدات ، أى حتى القيمة  $pH=10$  الموافقة للوسط القلوئى الضعيف .

هذا ويمكن بطريقة أخرى حساب pH المحلول الموجود فى دورق المعايرة فى تلك اللحظة .

يتجمع فى الدورق ٢٠ ملل من محلول HCl ذى التركيز ٠,١ ع و ٢٠,٠٢ ملل من محلول NaOH ذى التركيز ٠,١ ع ، أى أن مجموع ما يمتزجه الدورق هو ٤٠,٠٢ ملل من المحلول الذى يتضمن حجبا فائضا قدره ٠,٠٢ ملل من محلول NaOH ذى التركيز ٠,١ ع . وهذا يعنى أن  $[NaOH]$  وبالتالى  $[OH^-]$  فى هذا المحلول لا يساوى ٠,١ ع ، وإنما يكون أقل بمقدار ما تكون ٠,٠٢ أقل من ٤٠ :

$$[OH^-] = \frac{0.1 \times 0.02}{40} = \frac{0.002}{40} = \frac{2 \times 10^{-3}}{4 \times 10} = 0.5 \times 10^{-4} \approx 10^{-4}$$

$$pOH = 4 \quad pH = 14 - 4 = 10$$

ولن نخطأ كثيرا إذا أجرينا الحساب على أساس الـ ٢٠ ملل الأصلية ولم نأخذ بعين الاعتبار أن حجم المحلول فى الدورق قد ازداد فى نهاية المعايرة من ٢٠ إلى ٤٠ ملل .

ولقد أدت النقطة الأخيرة من القاعدة المضافة إلى تغير فورى فى قيمة الـ pH بمقدار ٦ وحدات ، أى أن  $[H^+]$  قد انخفض فورا  $10^6 = ١٠٠٠٠٠٠$  مرة . ولهذا ، فقد اتخذ المنحنى فى هذا القطاع وضعا عموديا بالنسبة لمحور الحجم .

ويسمى هذا التغير الحاد في قيمة الـ pH ، والناجم عن إضافة النقطة الأخيرة من المحلول القياسي بقفزة المعايرة ، وهي توافق القسم العمودي من منحنى المعايرة . وتلعب قيمة قفزة المعايرة دورا هاما جدا نظرا لانه كلما ازداد مجال تغير الـ pH أمكن إجراء المعايرة بدقة أكبر .

وعمليا تنتهى المعايرة عند بلوغ هذه النقطة . ولو تابعنا بعد ذلك إضافة القاعدة إلى المحلول المعايير لاستمرت قلبية هذا المحلول ، أى  $[OH^-] = [NaOH]$  ، بالازدياد مقتربة من ٠,١ ع ، ولجى هذا الازدياد بطريق مماثل لانخفاض الحمضية ، وهذا يعنى أن النصف الثانى من المنحنى يكون منحدرًا كالنصف الأول .

إذن ، يتصف منحنى معايرة حمض قوى بقاعدة قوية بالخصائص التالية :

- ١- تقع النقطة الأصلية للمعايرة في وسط حمضى قوى .
- ٢- تقع نقطة التكافؤ على خط التعادل .
- ٣- تتميز الـ pH ببطء شديد في بداية المعايرة . أما التغير الحاد في قيمة الـ pH فيبدأ فقط عند إضافة العشر الأخير من المحلول القياسى .

الجدول ٢

ومن منحنى معايرة حمض قوى بقاعدة قوية  
(يعاير ٢٠ ملل من محلول HCl ذى التركيز ٠,١ ع  
بمحلول من NaOH تركيزه ٠,١ ع)

حجم المحلول المضاف من القاعدة ، مقدراً بالملل	حجم الحمض للتيق مقدراً بالملل	معايرة الحمض للتيق	$[H^+]$	pH	نقاط المنحنى
0	20	0.1	$10^{-1}$	1	النقطة الأصلية
18	$20 - 18 = 2$	0.01	$10^{-2}$	2	النقاط الوسطية
19.8	$20 - 19.8 = 0.2$	0.001	$10^{-3}$	3	
19.98	$20 - 19.98 = 0.02$	0.0001	$10^{-4}$	4	
20	0	—	$10^{-7}$	7	نقطة التكافؤ
فائض قدره 0.02 ml	—	قوى تركيز 0.00001 n	$10^{-10}$	10	النهاية العملية للمعايرة

٤ - تكون قفزة المعايرة (لدى معايرة محلول من الحمض تركيزه ٠,١ ع) كبيرة :  
من  $pH=4$  حتى  $pH=10$  .

هذا ويمكن تنظيم حساب نقاط منحنى المعايرة في جدول كالجدول ٢ مثلا .  
ولو جرت المعايرة بالعكس ، أى كانت القاعدة في ورق المعايرة وكان  
الحمض في السحاحة لحافظ للمنحنى على شكله السابق وانتقلت النقطة الأصلية  
للمعايرة إلى القسم السفلى من المنحنى عند  $pH=13$  .

#### بند ٩ - منحنى معايرة حمض ضعيف بقاعدة قوية

لندرس كمثال معايرة ٢٠ ملل من محلول  $CH_3COOH$  ذى التركيز ٠,١ ع  
بمحلول من  $NaOH$  تركيزه ٠,١ ع أيضا .

**النقطة الأصلية لمنحنى المعايرة :** تكون النقطة الأصلية لمنحنى معايرة محلول من  
 $CH_3COOH$  تركيزه ٠,١ ع أخفض بكثير من النقطة الأصلية لمنحنى معايرة محلول  
 $HCl$  ذى التركيز ٠,١ ع ويعود ذلك إلى أن تفكك حمض الخليك أقل بمئة مرة  
تقريبا من تفكك حمض الهيدروكلوريك (تبلغ درجة التفكك الألكتروني لمحلول  
 $CH_3COOH$  ذى التركيز ٠,١ ع حوالى 1% ، بينما تساوى 90%  $\alpha$  في حالة  
محلول من  $HCl$  تركيزه ٠,١ ع أيضا) . ومن هنا يتبع أن  $[H^+]$  في محلول  
 $CH_3COOH$  ذى التركيز ٠,١ ع أقل بمئة مرة منه في محلول  $HCl$  ذى التركيز ٠,١ ع  
أى أن الـ  $pH$  لن تساوى 1 وإنما تساوى 3 .

هذا ويمكن إيجاد القيمة الأكثر دقة لـ  $pH$  النقطة الأصلية من العلاقة التالية :

$$pH = \frac{pK_a + pC_a}{2} \quad \text{و} \quad [H^+] = \sqrt{K_a \cdot C_a}$$

$$pK_a = 4.74$$

$$K_a = 1.8 \times 10^{-5}$$

$$pC_a = 1$$

$$C_a = 0.1$$

$$pH = \frac{4.74 + 1}{2} = 2.87 \approx 3$$

**نقطة التكافؤ :** نعين الآن قيمة ال pH في نقطة التكافؤ . ففي لحظة انتهاء المعايرة تتجمع في الدورق كميتان متكافئتان من محلولي  $\text{CH}_3\text{COOH}$  و  $\text{NaOH}$  ، وبالتالي سيوجد هناك محلول الملح مشتق من الحمض الضعيف والقاعدة القوية . ولدينا من أجل محلول هذا الملح (انظر الجدول ١) :

$$\text{pH} = 7 + \frac{\text{p}K_a - \text{p}C_s}{2} \quad \text{و} \quad [\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_a \cdot C_s}{C_s}}$$

وفي هذه الحالة ، كما في الحالة السابقة :  $\text{p}K_a = 4.74$  ، ويكون تركيز الملح أقل بمرتين من التركيز ٠,١ ع :

$$C_s = 0.05 \text{ n} \quad \text{p}C_s = 2 - \log 5 = 1.3$$

$$\text{pH} = 7 + \frac{4.74 - 1.3}{2} = 8.72 \approx 9$$

**النقاط الوسطية :** بعد تعيين النقطتين البدائية والنائية للمعايرة تنتقل إلى حساب النقاط الوسطية . فهذه النقاط من المنحنى يجب أن توافق حالة المحلول في تلك اللحظة ، وهي أن الحمض الضعيف غير المعاير يوجد في آن واحد مع الملح المتكون من جراء تعادل هذا الحمض جزئياً . إذن ، فلتعيين هذه النقاط يمكن الاستعانة بالعلاقة التي تعطى قيم  $[\text{H}^+]$  و pH في محاليل حمض ضعيف أثناء وجود ملح هذا الحمض فيها (انظر الجدول ١) :

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \text{p}C_s - \text{p}C_s ; \quad [\text{H}^+] = \frac{K_a \cdot C_a}{C_s}$$

نحدد النقطة الوسطية الأولى الموافقة لـ ٥ ملل مضافة من محلول  $\text{NaOH}$  ذي التركيز ٠,١ ع . ولهذا الغرض نعين أولاً كمية الحمض المتبقى (مقدرة بالمليمولات من المحلول ذي التركيز ٠,١ ع) . وهي تساوي  $5 - 5 = 0$  ملل لأن الـ ٥ ملل من محلول  $\text{NaOH}$  ذي التركيز ٠,١ ع قد عايرت أو عدلت ٥ ملل من محلول  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ذي التركيز ٠,١ ع أيضاً فتكونت من جراء ذلك كمية مكافئة من  $\text{CH}_3\text{COONa}$  أي ٥ ملل أيضاً من محلول تركيزه ٠,١ ع . ويزداد حجم المحلول في

دورق المعايرة فيصبح مساويا  $٢٠ + ٥ = ٢٥$  ملل . ويتضمن هذا الحجم كمية  $\text{CH}_3\text{COOH}$  المتبقى . ينتج من ذلك أن  $C_a$  في دورق المعايرة لا يساوى  $٠,١$  ع وإنما يساوى :

$$pC_a = 2 - \log 6 = 2 - 0.78 = 1.22 \quad \text{و} \quad \frac{0.1 \times 15}{25} = 0.06 \text{ n}$$

نحسب الآن تركيز الملح المتكون في هذه اللحظة من المعايرة : فلقد تكون ، كما رأينا أعلاه ،  $٥$  ملل من محلول  $\text{CH}_3\text{COONa}$  ذى التركيز  $٠,١$  ع ، إلا أن هذه الكمية من الملح موجودة في الحجم الكلى الذى يبلغ  $٢٥$  ملل . ولهذا يكون :

$$pC_a = 2 - \log 2 = 2 - 0.3 = 1.7 \quad ; \quad C_a = \frac{0.1 \times 5}{25} = 0.02 \text{ n}$$

ومنه :

$$pK_a = 4.74 \quad ; \quad pC_a = 1.22 \quad ; \quad pC_b = 1.7$$

فإذا وضعنا جميع هذه المعطيات في العلاقة التى تعطى قيمة  $\text{pH}$  المحلول ، حصلنا من أجل النقطة الوسطية الأولى على ما يلى :

$$\text{pH} = 4.74 + 1.22 - 1.7 = 4.26$$

نعم النقطة التالية من منحنى المعايرة في اللحظة التى يضاف عندها  $١٠$  ملل من محلول  $\text{NaOH}$  :

$$C_a = \frac{0.1 (20 - 10)}{20 + 10} = 0.03 \text{ n}$$

$$pC_a = 2 - \log 3 = 2 - 0.48 = 1.52$$

$$C_b = \frac{0.1 \times 10}{30} = 0.03 \text{ n} \quad ; \quad pC_b = 1.52$$

$$\text{pH} = 4.74 + 1.52 - 1.52 = 4.74$$

نحسب الآن pH النقطة الوسطية التالية عندما  $V = 15 \text{ ml}$  :

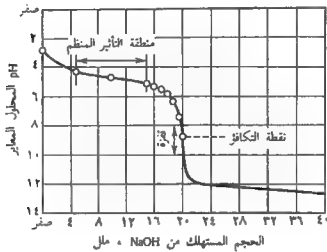
$$C_a = \frac{0.1 (20 - 15)}{(20 + 15)} = 0.014 \text{ n}$$

$$pC_a = 3 - \log 14 = 3 - 1.15 = 1.85$$

$$C_b = \frac{0.1 \times 15}{35} = 0.04 \text{ n} ; pC_b = 2 - \log 4 = 2 - 0.6 = 1.4$$

$$pH = 4.74 + 1.85 - 1.4 = 5.19$$

ويتضمن الجدول ٣ حساب النقاط التالية الأخرى من منحنى معايرة محلول  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ذي التركيز ٠,١ ع بمحلول من  $\text{NaOH}$  تركيزه ٠,١ ع أيضا . وبناء على المعطيات المبينة في الخانتين " $V_{\text{NaOH}}$ " و " $\text{pH}$ " فقد تم رسم المنحنى الممثل على الشكل ٧١ .



شكل ٧١ . منحنى معايرة حمض ضعيف (٠,١ ع من  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) بقاعدة قوية (٠,١ ع من  $\text{NaOH}$ )

وإذا تابعتنا المعايرة بعد ذلك وجدنا أن pH المحلول ستنعكس فقط بالكمية الفائضة من محلول  $\text{NaOH}$  ذي التركيز ٠,١ ع .

المعطيات اللازمة لرسم منحنى

$pC_a$	$C_a$	حجم المحلول في الدورق ، ملل	$V_{CH_3COOH}$ ، ملل	$V_{NaOH}$ ، ملل
1	0.1 n	20	20	0
1.22	$\frac{0.1 \times 15}{25} = 0.06 \text{ n}$	25	15	5
1.52	$\frac{0.1 \times 10}{30} = 0.03 \text{ n}$	30	10	10
1.85	$\frac{0.1 \times 5}{35} = 0.014 \text{ n}$	35	5	15
1.96	$\frac{0.1 \times 4}{36} = 0.011 \text{ n}$	36	4	16
2.1	$\frac{0.1 \times 3}{37} = 0.008 \text{ n}$	37	3	17
2.3	$\frac{0.1 \times 2}{38} = 0.005 \text{ n}$	38	2	18
2.6	$\frac{0.1 \times 1}{39} = 0.0026 \text{ n}$	39	1	19
4	$\frac{0.1 \times 0.05}{40} = 0.0001 \text{ n}$	≈ 40	0.05	19.95
—	—	40	0	20
$pC_b = 4$	$C_b = \frac{0.1 \times 0.05}{40} = 0.0001 \text{ n}$	40	فائض من NaOH تقدره 0.05	20.05



معايرة حمض ضعيف بقاعدة قوية

نقطة التحني	pH	حساب pH المحلول ( $pK_a = 4.74$ )	$pC_s$	$C_s$
النقطة الأصلية	2.87	$\frac{4.74 + 1}{2}$	—	—
النقطة الوسطية الأولى	4.26	$4.74 + 1.22 - 1.7$	1.7	$\frac{0.1 \times 5}{25} = 0.02 \text{ n}$
النقطة الوسطية الثانية	4.74	$4.74 + 1.52 - 1.52$	1.52	$\frac{0.1 \times 10}{30} = 0.03 \text{ n}$
النقطة الوسطية الثالثة	5.19	$4.74 + 1.85 - 1.4$	1.4	$\frac{0.1 \times 15}{35} = 0.04 \text{ n}$
النقطة الوسطية الرابعة	5.34	$4.74 + 1.96 - 1.36$	1.36	$\frac{0.1 \times 16}{36} = 0.044 \text{ n}$
النقطة الوسطية الخامسة	5.50	$4.74 + 2.1 - 1.34$	1.34	$\frac{0.1 \times 17}{37} = 0.046 \text{ n}$
النقطة الوسطية السادسة	5.71	$4.74 + 2.3 - 1.33$	1.33	$\frac{0.1 \times 18}{38} = 0.047 \text{ n}$
النقطة الوسطية السابعة	6.03	$4.74 + 2.6 - 1.31$	1.31	$\frac{0.1 \times 19}{39} = 0.049 \text{ n}$
النقطة الوسطية الثامنة	7.44	$4.74 + 4 - 1.3$	1.30	$\frac{0.1 \times 20}{40} = 0.05 \text{ n}$
نقطة التكافؤ	8.72	$7 + \frac{4.74 - 1.3}{2}$	1.30	$\frac{0.1 \times 20}{40} = 0.05 \text{ n}$
النقطة النهائية	10.0	$14 - 4$	—	—

— إذن ، يتميز منحنى معايرة حمض ضعيف بقاعدة قوية بالخصائص التالية :

١ - تقع النقطة الأصلية للمعايرة في وسط أقل حمضية منه عند معايرة حمض قوى .

٢ - تقع نقطة التكافؤ في وسط قلووى ضعيف .

٣ - إن القسم الأوسط من منحنى المعايرة أقل انحدارا منه في منحنى معايرة حمض قوى .

٤ - تكون قفزة المعايرة هنا صغيرة ( من  $pH=8$  حتى  $pH=10$  ) . وبمقتضى ذلك ، فإن القسم العمودى من المنحنى هنا أقصر بكثير منه في منحنى معايرة حمض قوى .

الفعل المنظم للأيونات  $CH_3COO^-$  : إذا نظرنا إلى هذا المنحنى لاحظنا بسهولة أنه أكثر استواء من منحنى معايرة حمض قوى بقاعدة قوية ، وليس فيه ذلك الانعطاف الحاد الملاحظ عند المنحنى المذكور .

وإذا حدث أثناء معايرة محلول  $HCl$  بالقلوى أن تغير الـ  $pH$  بمقدار الواحد قد تطلب إضافة ١٨ ملل من المحلول القياسى فإنه تكفى في هذه الحالة إضافة ٤ ملل تقريباً كي يحدث مثل هذا التغير (أنظر الشكل ٧١) .

ويعود السبب في هذا التباين إلى أنه عند معايرة حمض قوى بقاعدة قوية يتناقص تركيز الأيونات  $H^+$  من جراء اتحادها مع الأيونات  $OH^-$  فقط .

أما في حالة معايرة حمض ضعيف بقاعدة قوية ، فإن الأيونات  $H^+$  لا تتحد مع الأيونات  $OH^-$  فحسب بل وتتحد مع الأنيونات أيضاً (أى مع الأيونات  $CH_3COO^-$  في مثالنا هذا) مما يؤدي إلى أن التركيز  $[H^+]$  ينخفض في بداية المعايرة بسرعة أكبر بحيث ينحرف منحنى المعايرة انحرافاً أكثر حدة نحو الأسفل .

ويسمى هذا التأثير للأيونات  $CH_3COO^-$  التي تسبب تسوية منحنى المعايرة بالفعل المنظم .

تتمين قيمة  $[H^+]$  في محلول حمض ضعيف مع ملحها بالعلاقة (انظر الجدول ١) :

$$[H^+] = \frac{K_a \cdot C_a}{C_b}$$

ومن هنا ينتج أنه عندما يساوى تركيز الحمض في المحلول تركيز الملح فإن :

$$pH = pK_a \text{ و } [H^+] = K_a \text{ و } \frac{C_a}{C_b} = 1$$

وهذا يعنى أنه إذا كانت قيمتا  $C_a$  و  $C_b$  في هذا المزيج متقاربتين ، فإن pH المحلول يبقى ثابتاً حتى ولو أضيفت كميات كبيرة من الحمض والقلوى . وتحقق مثل هذه النسبة بين  $C_a$  و  $C_b$  في النقطة الوسطية الثانية (انظر الشكل ٧١) وذلك عند معايرة حمض ضعيف بقاعدة قوية .

وتلاحظ علاقة مماثلة بالنسبة لـ  $[OH^-]$  في محاليل محاليل القواعد الضعيفة وأملأحها ، كما هو الحال مثلاً في المحلول  $NH_4Cl + NH_4OH$ .

هذا وتسمى المحاليل المولفة من محاليل حمض ضعيف وملحه (أو قاعدة ضعيفة وملحها) بالمحاليل المنظمة أو المحاليل المنظمة (انظر الجزء الأول «التحليل الكيفي» الباب الرابع ، بند ٨) .

#### بند ١٠ - منحني معايرة قاعدة ضعيفة بـ حمض قوى

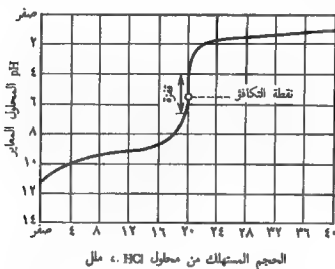
سندرس كمثال معايرة ٢٠ ملل من محلول  $NH_3$  ذي التركيز ٠,١ ع بمحلول من HCl تركيزه ٠,١ ع أيضاً .

خلافًا لجميع الحالات السابقة ، توجد في دورق المعايرة هنا القاعدة وليس الحمض . ولهذا فإن منحني المعايرة لا يبدأ من الأعلى نحو الأسفل وإنما بالعكس ، أى من الأسفل نحو الأعلى ، وذلك لأن النقطة الأصلية للمعايرة توافق هنا pH محلول من  $NH_4OH$  تركيزه ٠,١ ع . أما النقاط الوسطية على هذا المنحني ، فتوافق محلولاً من قاعدة ضعيفة وملحها ، أى أنها توافق ، كما في المنحني السابق ، محلولاً منظماً تكون قيمة الـ pH فيه قريبة من  $pK_b$  . ويقوم بالفعل المنظم في هذه الحالة الأيون  $NH_4^+$  الذى يتفاعل مع الأيونات  $OH^-$  مكوناً  $NH_4OH$  .

وأخيراً ، فإن نقطة التكافؤ على هذا المنحنى يجب أن توافق pH ملح مشتق من  
 اعدة ضعيفة وحمض قوى أى أنها ستقع فى وسط حمضى ضعيف .

إذن ، فالدلائل المميزة للمنحنى معايرة قاعدة ضعيفة بحمض قوى  
 الشكل (٧٢) هى كالاتى :

- تقع النقطة الأصلية فى وسط قلوى ضعيف .
- تقع نقطة التكافؤ فى وسط حمضى ضعيف .
- القسم الأوسط من المنحنى قليل الانحدار وذلك من جراء الفعل المنظم للأيون  $NH_4^+$  .

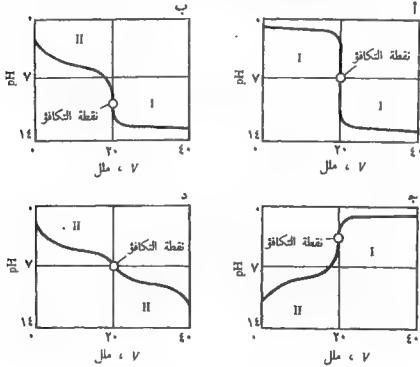


شكل ٧٢ . منحنى معايرة قاعدة ضعيفة (٠.١ ع من  $NH_3$ ) بحمض قوى (٠.١ ع  
 من HCl)

٤ - إن قفزة المعايرة صغيرة ، فهى تبدأ عند حوالى pH=4 وتنتهى عند pH=6 .  
 ولاستيعاب مادة هذا البند على نحو أفضل يستحسن أن يعين الطالب بنفسه  
 جميع نقاط منحنى معايرة قاعدة ضعيفة بحمض قوى ، وأن يرتب جميع  
 الحسابات فى جدول يشبه الجدول ٣ ثم يرسم منحنى المعايرة ويقارنه بالمنحنى المبين  
 فى الشكل ٧٢ .

## بند ١١ - مقارنة منحنيات المعايرة

**منحنيات معايرة الأحماض الأحادية القاعدية :** إذا نظرنا إلى جميع المنحنيات السابقة لاحظنا أن أجزاءها الواقعة فوق وتحت نقطة التكافؤ تقسم إلى نوعين : النوع الأول وتكون فيه الأجزاء شديدة الانحناء وتوافق حمضاً قوياً أو قاعدة قوية ، والنوع الثاني حيث تكون الأجزاء مائلة قليلاً وتوافق حمضاً ضعيفاً أو قاعدة ضعيفة . وهكذا نرى على منحنى معايرة حمض قوى بقاعدة قوية (شكل ٧٣ ، أ) أن الجزأين العلوي والسفلي شديداً الانحناء . ويختلف الأمر في منحنى معايرة حمض ضعيف بقاعدة قوية (شكل ٧٣ ، ب) حيث يكون الجزء العلوي منحدراً تدريجياً وينتمي إلى النوع الثاني بينما يكون الجزء السفلي شديد الانحناء وينتمي إلى النوع الأول . وأخيراً نشاهد في منحنى معايرة قاعدة ضعيفة



شكل ٧٣ . منحنيات معايرة :

أ - حمض قوى بقاعدة قوية - ب - حمض ضعيف بقاعدة

قوية - ج - قاعدة ضعيفة بحمض قوى - د - حمض ضعيف بقاعدة

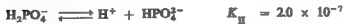
ضعيفة

بمحمض قوى (شكل ٧٣ ، جـ) أن الجزء السفلى منه منحدر تدريجياً في حين يكون الجزء العلوى شديد الانحناء .

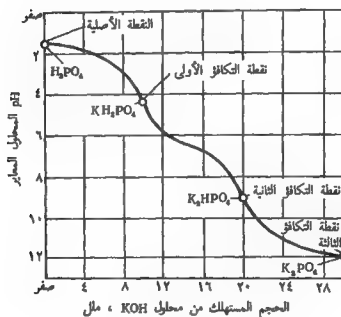
ونرى بسهولة أن الجزأين العلوى والسفلى في منحنيات النوع الأول الموافقة للمكونات القوية يطولان مجال قفزة المعايرة بينما يقصره هذان الجزءان في منحنيات النوع الثانى الموافقة للمكونات الضعيفة . ولهذا تكون قفزة المعايرة أكبر ما يمكن في المنحني أ (شكل ٧٣) الحاوى على جزأين من النوع الأول . أما المنحنيان ب و ج ، فيتألف كل منهما من جزأين مختلفين يتسميان إلى النوعين الأول والثانى ولهذا تكون قفزة المعايرة في كل منهما أقصر بكثير منها في الحالة الأولى . وعلى هذا الأساس ، فإن قفزة المعايرة تتناقص دوماً في حال وجود مكون ضعيف . فعندما تعابر قاعدة ضعيفة بمحمض ضعيف يكون منحنى المعايرة مؤلفاً من جزأين من النوع الثانى (شكل ٧٣ ، د) ولن يمتوى أبداً على جزء عمودى ، وهذا يعنى أنه لن تتكون قفزة في هذه الحالة . ففي هذا النوع من المعايرة يتغير pH المحلول المدروس تدريجياً بحيث يتعذر عملياً تعيين اللحظة التى يجب عندها إنهاء المعايرة (أى نقطة التكافؤ) ، ولهذا لا تطبق أبداً هذه المعايرة .

**منحنيات معايرة الأحماض العديدة القاعدية :** تتفكك الأحماض العديدة القاعدية ، كما هو معلوم ، على مراحل متتابة . وهذا التفكك المتتابع لا يؤثر في حالة الأحماض القوية على طبيعة منحنيات المعايرة التى يكون شكلها مماثلاً لما هو عليه في حالة الأحماض الأحادية القاعدية . ولهذا تكون نقطة التكافؤ واحدة في منحنى معايرة حمض الهيدروكلوريك الأحادى القاعدية وحمض الكبريتيك الثنائى القاعدية .

ويختلف الأمر تماماً لدى معايرة الأحماض الضعيفة العديدة القاعدية . وكمثال على ذلك ، سنأخذ اورثو حمض الفوسفوريك  $H_3PO_4$  . فهذا الحمض يتفكك على ثلاث مراحل لكل مرحلة منها ثابت تفكك خاص بها :



ففي هذه الحالة يبدو وكأنه يوجد مخلوط من ثلاثة أحماض لها ثلاثة ثوابت تفكك مختلفة . ولهذا نرى عند معايرة هذه الاحماض أن لكل مرحلة تفكك نقطة تكافؤ خاصة بها تتميز بانحناء المنحنى . وهكذا يجب أن توجد على منحنى معايرة حمض الفوسفوريك بمحلول هيدروكسيد الصوديوم ثلاث نقاط تكافؤ وثلاث قفزات موافقة لها (شكل ٧٤) . بيد أن جميع هذه الانحناءات ليست حادة وبخاصة الانحناءان الثاني والثالث . ولا يمكن عملياً أن نعين بدقة نوعاً ما سوى نقطة التكافؤ الأولى . والنقطة الثانية ليست واضحة جيداً . أما نقطة التكافؤ الثالثة ، فيمكن القول من حيث المبدأ إنها غير موجودة . ويعود السبب في ذلك إلى حلمأة  $K_3PO_4$  التي تتكون أثناء المعايرة :



شكل ٧٤ . منحنى معايرة حمض الفوسفوريك  
(محلول تركيزه ٠.١ غ) بمحلول من هيدروكسيد  
البوتاسيوم (تركيزه ٠.١ غ)

تختلف قلوية المحلول النهائي اختلافاً قليلاً عن قلوية المحلول القياسي . ومن المألوف أنه لا يتسنى لنا تعيين نقاط التكافؤ الموافقة لمراحل تفكك الحمض العديد

القاعدية ، إلا عندما تختلف ثوابت تفكك المراحل الثلاثة بعضها عن البعض  
بأكثر من ١٠ مرة .

## بند ١٢ - الأدلة المستخدمة في طريقة التعادل

يمكننا باستخدام العلاقات المستخرجة في البنود السابقة وبعد معرفة الخواص  
الكيميائية للمواد المشتركة في المعايرة أن نحسب بدقة كافية قيمة pH المحلول  
المعاير ، التي يجب عندها إنهاء المعايرة . فلكي تتحقق المعايرة بطريقة التعادل لا بد  
من تحديد اللحظة التي تتساوى عندها قيمة pH محتويات الدورق مع قيمة الـ pH  
المحسوبة ، ومن الواضح أنه في هذه اللحظة يجب أن تحدث في المحلول تغيرات  
ما يمكن تحديدها إما بالمراقبة المباشرة أو بواسطة أجهزة القياس في الحالات الأكثر  
تعقيداً .

و غالباً ما يستدل على لحظة انتهاء المعايرة بتغير لون الدليل الذي تضاف كمية  
قليلة منه إلى المحلول المعاير .

ويعرف الدليل في طريقة التعادل بأنه مادة يتغير لونها في مجال معين لقيم pH  
الوسط الموجودة فيه .

وهناك العديد من المركبات العضوية التي يتغير لونها تبعاً لدرجة حمضية  
أو قلوية الوسط ، علماً بأن هذا التغير في اللون يحدث عند قيم مختلفة لـ pH  
المحلول طبقاً لخواص هذه المواد .

تختلف قيمة الـ pH التي يجب عندها إنهاء المعايرة من حالة إلى أخرى ، ولهذا  
لا بد من تحديد الدليل الواجب استخدامه في كل معايرة .

ولتجنب ارتكاب أخطاء فادحة أثناء اختيار الدليل ، ينبغي ، قبل كل  
شيء ، توضيح بنائه الكيميائي والأسباب المؤدية إلى تغير لونه .

وهناك عدة نظريات تفسر سبب تغير لون الأدلة وسندرس من بينها النظرية  
التي توضح هذه الظاهرة بأسلوب سهل المأل .



**تغير لون الأدلة :** إن أغلبية الأدلة هي أحماض أو قواعد عضوية ضعيفة . لذا يمكن تمثيل جزئ الدليل بالصيغة  $HInd$  أو  $IndOH$  .

وإذا كان الدليل حمضا ، فانه يجب أن يتفكك في المحلول إلى الأيونات

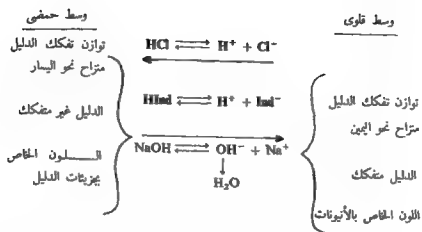


علما بأن هذا التفاعل عكوس .

تتمتع الأدلة بخاصة أساسية تسمح باستخدامها للغرض المذكور أعلاه ، وتتلخص هذه الخاصة في أن لون أنيونات الأدلة (أو كاتيوناتها في حالة الدليل القلوي) يختلف عن لون جزيئاتها غير المتفككة .

وبناء على النظرية الأيونية للأدلة ، فان تغير لون الدليل ناجم عن انزياح توازن التفكك . فإذا كان هذا التوازن متزاحا نحو اليسار كانت الجزيئات غير المتفككة من الدليل هي الغالبة في المحلول وتلون هذا الأخير بلون الجزيئات . وفي حال انزياح توازن التفكك نحو اليمين تغلب أيونات الدليل في المحلول الذي يتلون عندئذ بلون الأنيون . وأخيرا عندما توجد في المحلول في آن واحد كميات متساوية تقريبا من جزيئات وأيونات الدليل يكون لون المحلول عندئذ خليطا من لوني الجزيئات والأنيونات .

ما الذي يعين حالة توازن هذا التفاعل وإزاحته ؟ يتعين ، بمقتضى قانون فعل الكتل ، تركيز كل من أنيونات الدليل وجزيئاته غير المتفككة بتركيز الأيونات  $H^+$  أي بـ  $pH$  المحلول الذي يوجد فيه الدليل . إذ يؤدي ارتفاع  $[H^+]$  إلى انخفاض  $[Ind^-]$  وازدياد  $[HInd]$  بينما يحدث عكس ذلك في حال انخفاض  $[H^+]$  . ومن الواضح أنه عند إضافة حمض إلى المحلول يزداد  $[H^+]$  ويتزاح توازن تفكك الدليل نحو اليسار . وعلى العكس من ذلك ، فان إضافة مادة قلوية تؤدي إلى انخفاض  $[H^+]$  (من جراء اتحاد الأيونات  $H^+$  مع الأيونات  $OH^-$  مكونة جزيئات من  $H_2O$ ) وإزاحة توازن تفكك الدليل نحو اليمين . هذا ويمكن عرض ما ذكر أعلاه في المخطط التالي :



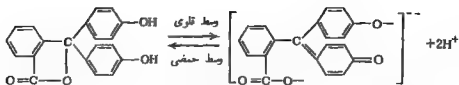
ينتج من ذلك أنه إذا كان الدليل وهو في حالة غير متفككة ملونا بلون أحمر وكانت الأنيونات الناشئة عن تفككه صفراء اللون ، تلون هذا الدليل في الحمض بلون أحمر وفي القلوي بلون أصفر .

وبناء على النظرية اللونية ، فإن تغير لون الأدلة مرتبط بإعادة التجمع العكوس للذرات في جزيء المركب العضوي . ويطلق على هذه الظاهرة في الكيمياء العضوية اسم التوتوميرية (tautomerism) أو الإيسوميرية الدينامية (dynamic isomerism) . وإذا حصل نتيجة التغير التوتوميري للبناء أن ظهرت في جزيء المركب العضوي زمر خاصة (تحتوي عادة على روابط ثنائية وأحادية متتابعة) تدعى الكروموفورات (chromophores) ، فإن المادة العضوية تتلون عندئذ . ويتغير هذا اللون عندما يؤدي التحول التوتوميري إلى تغير في بناء الكروموفور ، في حين يزول اللون نهائيا عندما يصبح الجزيء بعد عملية إعادة التجمع خاليا من الكروموفورات .

وعلى هذا الأساس ، فإن الدليل الواحد يمكن أن يوجد في شكلين يختلف بناء الجزيئات فيها ، أصفر إلى ذلك أن كل شكل منها يستطيع التحول إلى الشكل الآخر بحيث يتحقق توازن بينهما في المحلول .

وكمثال على ذلك يمكن دراسة التغيرات البنيوية في جزيء الفينولفثالين والناجمة عن تأثير محاليل القلويات والأحماض (عند مختلف قيم الـ pH) . تتكون من جراء التغير التوتوميري في بنية جزيء الفينولفثالين الزمرة الكروموفورية ، التي تسبب ظهور اللون . ويتم ذلك حسب التفاعل التالي :





يتم انزياح التوازن بين الشكلين التوتومريين تدريجياً . لذا لا يتغير لون الدليل فوراً بل يتحول من خلال اللون المختلط إلى لون الأيونات . وعملياً لا يظهر لون جسيمات الشكل الملون عندما تكون نسبتها أقل من ١٠٪. ويصبح اللون واضحاً جداً عندما تزيد نسبة الجسيمات الملونة عن ٩٠٪ .

هذا وتظهر في الجدول ٤ عملية تغير لون الدليل تبعاً لدرجة تفككه .

الجدول ٤ : تغير لون الدليل تبعاً لدرجة تفككه

الخلول ملون بلون	عدد الأيونات في الخلول	عدد الجزيئات في الخلول	درجة تفكك الدليل بالنسبة النسبية %
الجزيئات الخلول ملون مع مسحة من لون الأيونات	قليل جداً قليل	كبير كبير	$10 >$ $10 <$ ولكن $50 >$
مختلط الأيونات مع مسحة من لون الجزيئات	متساو كبير	قليل	$50$ $50 <$ ولكن $90 >$
الأيونات	كبير	قليل جداً	$90 <$

**مجال تحول الأدلة :** لو كانت جميع الأدلة أحماضاً أو قواعد متساوية القوة لانزياح توازن تفاعل تفككها عند قيمة واحدة لـ  $[H^+]$  . ولتغير لونها عند pH واحدة . بيد أن الأدلة بمختلف أنواعها أحماض أو قواعد متباينة القوة ولها ثوابت تفكك مختلفة .

يرمز إلى ثابت تفكك الدليل بالرمز  $K_{ind}$  :

$$K_{ind} = \frac{[H^+][Ind^-]}{[HInd]} \quad (1)$$

وكلما ازداد  $K_{ind}$  تعذر انزياح التوازن الأيوني .

عند أية قيمة لـ pH سيتغير لون الدليل ؟ تحسب هذه القيمة بسهولة اعتماداً على معادلة التوازن الأيونى للدليل وعلى معطيات الجدول ٤ .

فبناء على الجدول ٤ ، يتلون الدليل بلون مختلط وسطى عندما يكون تركيز الأيونات مساوياً تركيز جزيئات الدليل غير المتفككة ، أى عندما :

$$\frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]} = 1$$

فبموجب هذا الشرط نحصل من المعادلة (١) على :  $[\text{H}^+] = K_{\text{ind}}$  و  $\text{pH} = \text{p}K_{\text{ind}}$  . إذن يكون لون الدليل مختلطاً عندما يساوى pH الوسط  $\text{pH} = \text{p}K_{\text{ind}}$  . ولكن تغير لون الدليل لا يحدث فوراً بل تدريجياً حيث أن لون أيوناته يبدأ بالامتزاج مع لون جزيئاته عند  $[\text{Ind}^-] = 10\%$  و  $[\text{HInd}] = 90\%$  أى عند النسبة :

$$\frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]} = \frac{10}{90} = \frac{1}{9} \approx \frac{1}{10}$$

وبوضع هذه القيمة فى المعادلة (١) نحصل على :

$$[\text{H}^+] \cdot \frac{1}{10} = K_{\text{ind}} \quad [\text{H}^+] = \frac{K_{\text{ind}} \times 10}{1}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{ind}} - 1$$

وينتهى تغير لون الدليل عندما :

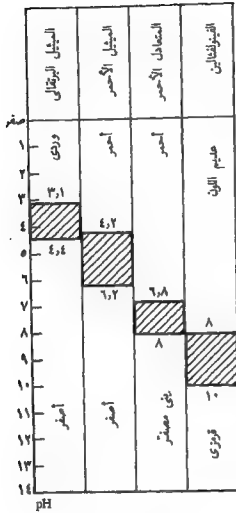
$$\frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]} = \frac{90}{10} \approx 10$$

ونجد بعد التعويض فى المعادلة (١) :

$$[\text{H}^+] \cdot 10 = K_{\text{ind}} \quad [\text{H}^+] = \frac{K_{\text{ind}}}{10}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{ind}} + 1$$

إذن ، فعندما يضاف القلوى إلى الحمض يبدأ تغير لون الدليل عند  $\text{pH} = \text{p}K_{\text{ind}} - 1$  . ويتلون هذا الدليل بلون جديد عند  $\text{pH} = \text{p}K_{\text{ind}} + 1$  . ولن يتغير اللون بعد ذلك مهما أضفنا من القلوى ، وذلك لأن تغير اللون ينجم عن انخفاض كمية الجزيئات غير المتفككة وازدياد كمية الأيونات . أما عند



شكل ٧٥ . مجالات التحول لبعض الأدلة

أخرى يتغير لونها في عدة مجالات من الـ pH. مثال ذلك الميثيل البنفسجي (بنفسجي الميثيل) الذي يتلون بثلاثة ألوان توافق كل لون منها قيمة pH خاصة به :

لون الدليل	pH الوسط
أصفر يتحول إلى أخضر	من ٠.١٣ إلى ٠.٥
أخضر يتحول إلى أزرق	من ١ إلى ١.٥
أزرق يتحول إلى بنفسجي	من ٢ إلى ٣

$pH = pK_{ind} + 1$  فتكون الغالبية العظمى من جزيئات HInd قد تفككت ، وبالتالي لن يزداد عددها في المحلول بعد ذلك .

ويسمى مجال قيم الـ pH الذي يتغير فيه لون الدليل بمجال تحول الدليل .

يتعين مجال تحول الدليل بقيمة ثابت تفككه ، وهذه القيمة  $K_{ind}$  تختلف من دليل إلى آخر ، لذا فإن مجالات تحول الأدلة تقع في مناطق مختلفة من سلم الـ pH علماً بأن مجال تحول كل دليل يساوى حوالى وحدتين من الـ pH .

هذا وتدرج في الجدول ٥ المعطيات الأساسية لبعض الأدلة الشائعة الاستعمال كما يمثل الشكل ٧٥ مجالات تحول الأدلة .

وإلى جانب الأدلة التي تنصف بمجال تحول واحد ، هناك أدلة

وإذا خلطنا محاليل عدة أدلة بعضها مع بعض حصلنا على أدلة «عامة» (universal indicators) يتغير لونها على امتداد سلم الـ pH كله (انظر الجزء الأول «التحليل الكيفي» الباب الرابع ، بند ٧) .

### بند ١٣ - تعيين الـ pH الوسط بواسطة الأدلة

كيف يمكن تعيين الـ pH محلول مجهول بواسطة الدليل ؟

لنفرض أنه أضيفت إلى المحلول نقطة من دليل الميثيل البرتقالي فتلون المحلول من جراء ذلك بلون أصفر . وبين الشكل ٧٥ أن اللون الأصفر للميثيل البرتقالي يوافق قيم الـ pH من ٤,٤ إلى ١٤ ، وهذا يعني أن المحلول المدرس يمكن أن يكون حمضيا ضعيفا (  $pH=4.4-7$  ) ومتعادلا (  $pH=7$  ) وقلويا ضعيفا (  $pH=7-10$  ) وحتى أنه قد يكون قلويا قويا (  $pH > 10$  ) . وعلى هذا فالتناقص في المثال المذكور بواسطة دليل الميثيل البرتقالي على معلومات طفيفة حول حمضية المحلول المدرس . إذ يمكن القول فقط بأن المحلول المعنى ليس حمضيا قويا .

لندرس الآن حالة ثانية وهي أن المحلول المدرس قد تلون بلون وردي من جراء إضافة الميثيل البرتقالي إليه . ففي هذه الحالة يمكن اعتمادا على الشكل ٧٥ نفسه التوصل إلى نتيجة أكثر تحديدا مفادها أن هذا المحلول حمضي قوى لأنه لو كان حمضيا ضعيفا أو قلويا لتلون باللون الأصفر بعد إضافة الميثيل البرتقالي . وبالرغم من أن هذه النتيجة أكثر تحديدا منها في الحالة الأولى إلا أنها لا تلبى الدقة التي يتوخاها المحلل الكيميائي .

وأخيرا ندرس حالة ثالثة وهي عندما يتلون المحلول بعد إضافة الميثيل البرتقالي بلون وسطى هو اللون البرتقالي . فإذا علمنا أن الميثيل يتلون بلون برتقالي فقط في مجال الـ pH الواقع بين ٣,١ و ٤,٤ أمكن القول بأن الـ pH المحلول أكبر من ٣,١ وأقل من ٤,٤ . وبناء على هذا المثال ، يمكن التوصل إلى نتيجة مفادها أن الدليل لا يعطي قيمة معينة لـ pH المحلول إلا عندما توافق هذه القيمة اللون الانتقالي للدليل أي مجال تحول الدليل .

إذن ، لا تتعين قيم pH المحاليل بدليل واحد بل تحتاج إلى مجموعة كاملة منها يمكن بواسطتها تعيين تفاعل وسط المحاليل بدقة تصل إلى ٠,١ - ٠,٣ وحدة من pH الـ .

إن مجالات تحول الأدلة المبينة على الشكل ٧٥ تغطي القسم الأكبر من سلم pH (من ٣ إلى ١٠) أى أنها تشمل ذلك المجال من قيم pH الذى تنتهى فيه عادة أغلبية المعايرات . ولهذا يمكن عمليا بأربعة أو حتى ثلاثة أدلة من الأدلة المذكورة . وليس من الضروري تعيين نقطة التعادل ( $pH = 7$ ) أثناء المعايرة .

وعند استخدام الأدلة يجب ألا ننسى أن الأدلة نفسها هى أحماض فى أغلب الحالات . ففى مثلا أن الميثيل البرتقالى حمض أقوى من حمض الميثيك . ولهذا ، فإن إضافة كميات كبيرة من الدليل إلى المحلول المعيار ستؤدى إلى ارتكاب أخطاء كبيرة ، نظرا لأن قسما من المحلول القياسى سيصرف على تعادل الأيونات  $H^+$  العائدة للدليل حيث سيتكون من جراء ذلك ملح جيد التفكك . وبالإضافة إلى ذلك ، تنخفض حدة تغير لون الدليل كلما ازداد تركيزه ، الأمر الذى يؤدى إلى ازدياد أخطاء التعيين .

الجدول ٥

#### صفات الأدلة الشائعة الاستعمال

الدليل	$K_{ind}$	$pK_{ind}$	مجال التحول ، pH	اللون		
				وسط حمضى قوى	وسط قلوئى قوى	عند $pH = pK_{ind}$
البروفيرلين - 00	$6.3 \times 10^{-3}$	2	3.2 - 1.3	أحمر	أصفر	برتقالى
الميثيل البرتقالى	$1.8 \times 10^{-4}$	4	4.4 - 3.1	وردى	أصفر	برتقالى
الميثيل الأحمر	$10^{-5}$	5	6.2 - 4.2	أحمر	أصفر	برتقالى
عباد الشمس	—	—	8 - 5	أحمر	أزرق	بنفسجى
التعادل الأحمر	$10^{-7}$	7	8.0 - 6.8	أحمر	أصفر	برتقالى
الفينولفثالين	$2 \times 10^{-10}$	10	10 - 8.2	عديم اللون	أحمر قرمزى	وردى
الأنيزارين الأصفر	$10^{-12}$	12	13 - 11	أصفر	بنفسجى	لبلى

**اختيار الدليل :** قبل الشروع في المعايرة لا بد أولاً من حساب قيمة الـ pH التي يجب عندها إنهاء معايرة المحلول . وانطلاقاً من هذه القيمة يتم اختيار الدليل نظراً لأن لونه يجب أن يتغير عند قيمة الـ pH الموافقة لنقطة تكافؤ المعايرة المعنية . فمثلاً عندما تقع نقطة التكافؤ أثناء معايرة حمض الخليك بهيدروكسيد الصوديوم بالقرب من  $pH = 9$  فإنه ينبغي لتنفيذ هذه المعايرة اختيار دليل ذي مجال تحول يغطي هذه القيمة أيضاً . ونجد في الجدول ٥ أن دليل الفينولفثالين يلي هذا الشرط (يقع مجال تحوله بين  $pH = 8$  و  $pH = 10$ ) .

فبالإضافة نقطة من محلول الفينولفثالين إلى حمض الخليك المدروس يتكون محلول عديم اللون تضاف إليه المادة القلوية إلى أن يتلون بلون وردي . ففي هذه اللحظة يكون  $pH$  المحلول مساوياً ٩ ، وهذا ما يدل على بلوغ النسبة التكافؤية بين الحمض والقلوي . عندئذ يجب إنهاء المعايرة وقراءة الحجم المستهلك من السحاحة .

والحقيقة أنه لا ضرورة للتفتيش عن الدليل الذي يوافق  $pH$  مجال تحوله  $pH$  نقطة التكافؤ في المعايرة المعنية . فكما تدل منحنيات المعايرة ، فإن نقطة التكافؤ تقع تقريباً في منتصف قفزة الـ  $pH$  . وهذه القفزة تحدث عند تغير  $pH$  المحلول من جراء إضافة النقطة الأخيرة من المحلول القياسي . ولهذا فإن لون جميع الأدلة التي يوافق مجال تحولها قفزة المعايرة يتغير بمجرد إضافة النقطة الأخيرة .

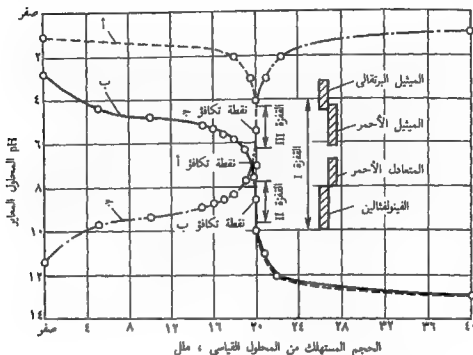
نتيج مما ذكر أعلاه القاعدة الأساسية في اختيار الدليل . وهي تنص على أن المعايرة في طريقة التعادل يجب أن تجري في وجود ذلك الدليل الذي يقع مجال تحوله ضمن مجال قفزة الـ  $pH$  على منحنى معايرة المادة المعنية .

وما دامت جميع أشكال المعايرة المطلقة في طريقة التعادل تنحصر ضمن ثلاثة أنواع أساسية تقابلها ثلاثة أنواع من منحنيات المعايرة (شكل ٧٦) ، فإننا سندرس قضية اختيار الدليل لكل حالة من هذه الحالات .

معايرة حمض قوى بقاعدة قوية . يدل منحنى معايرة حمض قوى بقاعدة قوية (المنحنى أ) على أن النقطة الأخيرة من محلول القاعدة القياسي تسبب في هذه الحالة تغيراً حاداً في قيمة الـ  $pH$  (من ٤ إلى ١٠) . ففي هذا المجال من قيم



الـ pH يتغير لون أغلبية الأدلة المعروفة . وهذا يعنى أن استخدام أى دليل من الأدلة المذكورة أعلاه (انظر الجدول ٥ والشكل ٧٦) باستثناء الدليلين الأول والأخير يؤدي في هذه الحالة إلى الحصول على نتيجة واحدة تقريباً .



— مجالات تحول الأدلة

شكل ٧٦ . منحنيات معايرة : أ - حمض قوى بقاعدة قوية . ب - حمض ضعيف بقاعدة قوية . ج - قاعدة ضعيفة بـ حمض قوى . الأعمدة المخططة تدل على مجالات تحول الأدلة

معايرة حمض ضعيف بقاعدة قوية . تحدث القفزة أثناء هذه المعايرة (المنحنى ب) في مجال من قيم الـ pH يتراوح من ٨ إلى ١٠ ، ولهذا فإن اختيار الدليل أكثر تحديداً منه في السابق . ففي هذه الحالة يمكن استخدام الفينولفثالين فقط نظراً لأن مجال تغير لونه يقع ضمن المجال المذكور لقيم الـ pH .

ولإظهار مدى الأخطاء التي قد ترتكب من جراء عدم اختيار الدليل بشكل صحيح سندرس كمثال حالة معايرة محلول من حمض الحثليك تركيزه ٠,١ بمحلول هيدروكسيد الصوديوم تركيزه ٠,١ ع وذلك في وجود أدلة مختلفة .

لنفرض أنه استخدم لهذا الغرض الميثيل البرتقالى الذى يتراوح مجال تحولهِ من  $pH = 3.1$  إلى  $pH = 4.4$  فكما يدل المنحنى (انظر الشكل ٧١ ، ص ٢٤٣) ، فإن  $pH = 2.87$  قبل بدء المعايرة . وهذا يعنى أن الميثيل البرتقالى المضاف يكون المحلول بلون وردى . ولكن قيمة  $pH$  المحلول تصبح مساوية ٣ فى اللحظات الأولى من بدء المعايرة ، أى أنه بعد إضافة حوالى ٠,٥ ملل من المحلول القياسى تظهر فى المحلول المعاير مسحة صفراء وذلك لأن الحد العلوى لمجال تحول الميثيل البرتقالى يساوى ٣,١ . وبما أننا نعرف أنه لم تستهلك بعد سبوى كمية ضئيلة جداً من المحلول القياسى فإننا سنتابع المعايرة ، ولكن بعد إضافة ٦ ملل من المحلول القياسى تصبح قيمة  $pH$  المحلول للمعاير مساوية ٤,٤ ويتلون هذا المحلول عندئذ بلون أصفر (نظراً لأن هذه القيمة ٤,٤ هى الحد الأدنى لمجال تحول الميثيل البرتقالى) . وهذا يعنى أنه فى حال استمرار المعايرة لن يتغير لون المحلول بعد ذلك ، مما يضطرنا إلى إنهاء المعايرة ، بالرغم من أنه قد استهلك فقط ٦ ملل من المحلول القياسى عوضاً عن الحجم اللازم وقدره ٢٠ ملل . هذا وتكون نتيجة تعيين  $CH_3COOH$  عندئذ أقل بثلاث أو أربع مرات من الكمية الحقيقية الموجودة فى المحلول المعاير .

مثال : ما هو الخطأ الذى يرتكبه المحلل الكيميائى عندما يعاير محلولاً من  $CH_3COOH$  تركيزه ٠,١ ع بمحلول من هيدروكسيد الصوديوم تركيزه ٠,١ ع وذلك فى وجود الميثيل الأحمر ؟

للإجابة على هذا السؤال يجب أن يمدد من النقطتين الواقعتين على محور ال  $pH$  (انظر الشكل ٧١) الموافقتين للحددين الأعلى والأدنى لمجال تحول الميثيل الأحمر (٤,٢ و ٦,٢) خطان موازيان لمحور الحجم حتى يتقاطعا مع المنحنى . ومن نقطتى التقاطع بquam عمودان على محور الحجم ، حيث ستوافق النقطتان الحاصلتان حجم محلول  $NaOH$  المستهلك أثناء المعايرة . وهكذا نجد أنه يجب أن يستهلك ٤ ملل من محلول  $NaOH$  ذى التركيز ٠,١ ع ، وذلك عندما تستمر المعايرة حتى  $pH = 4.2$  ، وهى قيمة الحد الأعلى لمجال تحول الميثيل الأحمر (لون وردى مصفر) ، فى حين أنه عندما تستمر المعايرة حتى  $pH = 6.2$  ، وهى قيمة الحد الأدنى (لون أصفر) ، يكون قد أضيف ١٨,٥ ملل بدلاً من ٢٠ ملل أى أقل من الكمية اللازمة بـ ١,٥ ملل . وبمساوى الخطأ عندئذ :

$$20 - 100\%$$

$$1.5 - x\%$$

$$x = \frac{1.5 \times 100}{20} = 7.5\%$$

وطبيعى أن مثل هذا الخطأ أمر غير مسموح به بناتاً فى العمل التحليلى .

معايرة قاعدة ضعيفة بمحمض قوى . يدل شكل المنحنى الموافق لهذه المعايرة (انظر الشكل ٧٦ ، المنحنى جـ) على أن قفزة الـ pH فى هذه الحالة تحدث فى مجال يتراوح بين  $pH = 4$  و  $pH = 6$  . وهذا يعنى أن الدليل الأكثر ملاءمة هنا هو الميثيل الأحمر الذى يقع مجال تحوليه بين  $pH = 4.2$  و  $pH = 6.2$  .

**المعايرة فى وجود «الشاهد»** : تتعلق دقة المعايرة إلى حد كبير بدقة تحديد لون المحلول المدروس . ولهذا يستحسن أثناء المعايرة الاستعانة بما يسمى «الشاهد» ، وهو محلول نموذجى يشبه لونه اللون الذى يجب عنده إنهاء المعايرة . يوضع «الشاهد» أثناء المعايرة بالقرب من الإناء المحتوى على المحلول المدروس وذلك لمقارنة لونها . ويجب أن يحضر «الشاهد» فى إناء مماثل من حيث الشكل والحجم الإناء الذى تجرى فيه المعايرة . ويجب أن يكون الإناءان مصنوعين من زجاج واحد . وينبغى أن يساوى حجم المحلول النموذجى حجم المحلول المدروس فى نهاية المعايرة . هذا ومن الضرورى أن تضاف إلى كل من «الشاهد» والمحلول المدروس كمية متساوية من الدليل ، أى نقطة واحدة لكل ٢٥ ملل من المحلول .

استخدام المرشحات الضوئية (light filters) فى المعايرة : غالباً ما يتعذر تحديد لون الدليل بسبب الإضاءة السيئة . إذ يصعب خاصة تمييز الظلال الصفراء فى المحاليل تحت الإضاءة الكهربائية . ولهذا يفضل أن يجهز المخبر بمصابيح ضوء النهار (كمصابيح النيون وما شابهها) التى تعتبر أقل تحريفاً للألوان .

وتؤمن المرشحات الضوئية نتائج جيدة أثناء العمل مساء تحت الضوء الكهربائى العادى . والمرشح الضوئى عبارة عن صفيحة من الزجاج الملون ينظر أمامها أو من خلالها إلى المحلول الملون . وعند استخدام المرشح الضوئى تكسب المحاليل ألواناً يسهل تمييزها عند الضوء الاصطناعى . فمثلاً يتغير لون الميثيل البرتقالى أثناء المعايرة بدون استخدام مرشح ضوئى حسب الترتيب التالى : وردي - برتقالى - أصفر .

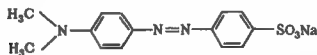
ولكن عندما ينظر إلى تحول من خلال مرشح ضوئي أزرق يصبح اللون الوردى بنفسجياً والبرتقالى رمادياً والأصفر أخضر.

ويمكن ، بدلاً من استعمال المرشح الضوئي ، أن تضاف إلى الدليل صبغة زرقاء هى أزرق النيلة . ولقد سمي هذا الدليل بالدليل «المسائي» وهو يستخدم بنجاح أثناء العمل مساءً وليلاً .

**الأدلة المختلطة :** تستخدم الأدلة المختلطة لزيادة حدة تغير لون المحاليل . وهى تتألف من مخاليط عدة مواد يتغير لونها بتغير قيمة الـ pH . فمثلاً يستخدم المخلوط التالى : ثلاثة أجزاء من محلول البروموكريزول الأخضر ذى التركيز ٠,١ ٪ مع جزأين من محلول الميثيل الأحمر ذى التركيز ٠,١ ٪ أيضاً . فعند  $pH = 5.1$  يتغير لون المحلول الذى يعاير فى وجود هذا المخلوط من الأحمر (فى وسط حمضى) إلى الأخضر . أما لون المخلوط المؤلف من جزء واحد من الكريزول الأحمر وثلاثة أجزاء من الثيمول الأزرق فيكون أحمر ناصعاً عند  $pH = 8.2$  وبنفسجياً عند  $pH = 8.4$  .

**خواص الأدلة الشائعة الاستعمال :** تستخدم عادة الأدلة التالية عند إجراء التحاليل بطريقة التعادل :

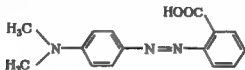
**الميثيل البرتقالى :** وهو ملح صوديومى لـ  $p$  - ثنائى ميثيل أمينو أزوبنزول حمض السلفونيك



يستعمل هذا الدليل فى المعايرات التى يشترك فيها حمض قوى ، وذلك لأن مجال تحولوه هو  $pH = 3.1 - 4.4$  . ولا يتغير لون الميثيل البرتقالى تغيراً حاداً ، لذا يسهل استخدامه فى معايرة المحاليل ذات التركيز الأكبر من ٠,٥ ع . ويحضر هذا الدليل بإذابة ٢ جم من الصبغة الجافة فى لتر من الماء . وغالباً ما يستخدم وهو مخلوط مع أزرق النيلة (١ جم من الميثيل البرتقالى + ٢,٥ جم من أزرق النيلة فى

لتر من الماء). هذا وتؤخذ للمعايرة نقطة أو نقطتان من هذا الدليل لكل ٢٠ - ٢٥ ملل من المحلول المدروس.

الميثيل الأحمر : وهو  $p$  - ثنائي أمينو آزوبنزول حمض الكربونيك



يقع مجال تحول الميثيل الأحمر بين  $pH = 4.2$  و  $pH = 6.2$ . وهو يستخدم في المعايرات التي تكون فيها نقطة التكافؤ قريبة من خط التعادل ، ويتغير لون الميثيل الأحمر تغيراً أكثر حدة منه عند الميثيل البرتقالي. ولا يجوز أن يؤخذ للمعايرة أكثر من نقطة واحدة من محلوله الكحولي ذي التركيز ٠,٢٪ لكل ٢٥ ملل من الحجم النهائي ، ففي حال وجود كميات كبيرة من الدليل تتمدر مراقبة تغير اللون.

الفينولفثالين : يقع مجال تحول هذا الدليل بين  $pH = 8.2$  و  $pH = 10$ . وهو يستخدم في المعايرات التي يشترك فيها حمض ضعيف. ويزول لون الفينولفثالين بسهولة تحت تأثير ثاني أكسيد الكربون ، لذا فهو لا يصلح للمعايرات التي ينطلق أثناءها  $CO_2$ . ويزول من جديد اللون الوردى للمحاليل بعد مرور فترة قصيرة على انتهاء المعايرة في وجود هذا الدليل. وهذا ما يجب أخذه بعين الاعتبار أثناء المعايرة. ويستعمل الفينولفثالين وهو محلول كحولي تركيزه ١٪.

## ب - الأعمال المخبرية

### بند ١٤ - المحاليل القياسية للأحماض

إن المحاليل القياسية المستخدمة في طريقة التعادل هي عادة محاليل الأحماض والقواعد القوية.

وغالباً ما يستعمل من الأحماض لهذا الغرض حمضاً الهيدروكلوريك والكبريتيك. فالمحلول القياسي من  $HCl$  يسمح بإجراء عمليات أكثر تنوعاً نظراً لأن

معظم أملاح حمض الهيدروكلوريك جيد الذوبان . وتتلخص مزيج  $H_2SO_4$  في عدم تطايريه ، الأمر الذي يلعب دوراً هاماً في العمليات التي تتطلب غلياً طويلاً .

تخضر أولاً محاليل قياسية من الحمضين المذكورين يبلغ تركيزها ٠,١ ع تقريباً ، ثم يعين عيارها بعد ذلك بواسطة المواد الأصلية .

تخضير محلول من  $H_2SO_4$  تركيزه ٠,١ ع : يدخن حمض الهيدروكلوريك المركز مطلقاً  $HCl$  ، ولهذا يفضل استخدام حمض الكبريتيك عوضاً عنه في المخبر التعليمي . وينقل هذا الحمض إلى مستودعات المخبر وهو معبأ في قناني وزنها ٤٠ - ٥٠ كجم ويكون على شكل سائل ثقيل زيتي القوام تبلغ كثافته ١,٨٤ جم/سم .

وعندما يوجد  $H_2SO_4$  المركز في قناني ثقيلة كبيرة ، تنقل أولاً كمية منه إلى زجاجة سعتها ٢ - ٣ لتر وذلك بواسطة مثعب (سيفون - siphon) وإجاصة ضخ (انظر الجزء الأول «التحليل الكلي» الشكل ٢١) . ولا يجوز في أى حال من الأحوال سكب  $H_2SO_4$  المركز مباشرة من القناني الثقيلة .

وتقضى قواعد الأمن الصناعي بأن يحفظ  $H_2SO_4$  المركز في المخبر في زجاجات سعتها ١٠٠ - ٢٥٠ ملل .

ولتخضير محلول من  $H_2SO_4$  تركيزه ٠,١ ع يفضل أولاً تخفيف الحمض ٣ - ٤ مرات . فلتحقيق ذلك ، يوضع تحت نافذة سحب الغازات كأس من البورسلين ستمه ١ لتر وملوء حتى منتصفه بالماء المقطر . ويسكب بجدل في هذا الكأس حجم من حمض الكبريتيك يعادل حوالى  $\frac{1}{10}$  حجم الكأس مع تحريك المحلول باستمرار بساق زجاجية . وبعد أن يبرد المحلول ينقل إلى اسطوانة طويلة حيث تقاس كثافته أولاً بمقياس كثافة (areometer) ذى سلم يتراوح بين ١,٠٠ و ١,٨٤ ، ثم يعاد القياس بمقياس كثافة آخر أكثر دقة مع الأخذ بعين الاعتبار نتيجة القياس الأول .

ينبغي أثناء استعمال مقياس الكثافة التقيد بجميع القواعد المتبعة في هذه الحالة ، ولا بد أن تذكر أن القسم العلوى من المقياس مصنوع من زجاج رفيع الجدران (٠,١ - ٠,٣ ملم) في حين أن القسم السفلى منه مملوء بخرق ثقيل . ولهذا

لا تمسك مقاييس الكثافة (بدون غطائها) من الأعلى إلا وهي في وضع رأسي وتغطف في المحلول وهي ممسوكة باليد .

وبعد قياس الكثافة يسكب المحلول كله عن طريق القمع في زجاجة ويسجل على البطاقة الملصقة على جدار الزجاجة التركيز الذي تم إيجاده من الجداول مقدراً بالنسب المئوية .

يحضّر المحلول القياسي من الحمض  $H_2SO_4$  ذي التركيز المحسوب أعلاه . هذا ويبلغ الحجم اللازم منه لجميع التجارب التعليمية حوالي ١ - ١,٥ لتر .

وحساب الكمية اللازمة من هذا المحلول لتحضير المحلول القياسي ، يعين أولاً عدد جرامات  $H_2SO_4$  اللازمة لتحضير هذا المحلول ( $E_{H_2SO_4} = 49$ ) .

ف لتحضير ١ لتر من محلول  $H_2SO_4$  ذي التركيز ٠,١ ع يلزم :

$$(E_{H_2SO_4} \times 0.1 \times 1)g H_2SO_4$$

ويتطلب تحضير ٢ لتر من المحلول نفسه كمية من  $H_2SO_4$  أكبر بمرتين من الكمية الأولى ، أي  $(E_{H_2SO_4} \times 0.1 \times 2)g H_2SO_4$  .

وبحسب عدد الجرامات من المحلول الأصلي لحمض الكبريتيك اللازمة لتحضير المحلول القياسي بتقسيم القيمة  $(E_{H_2SO_4} \times 0.1 \times 2)g$  على تركيز المحلول الأصلي (مقدراً بالنسب المئوية) ثم ضرب الناتج في ١٠٠ :

$$m = \frac{E_{H_2SO_4} \times 0.1 \times 2 \times 100}{C_{H_2SO_4}} \quad g$$

هذا وتمول الوحدات الوزنية إلى وحدات حجمية بالاستعانة بالعلاقة :

$$V = \frac{m}{\rho}$$

حيث  $\rho$  كثافة المحلول .

تحضير المحلول القياسي من الحمض : يسكب في زجاجة نظيفة ومشطوفة بالماء المقطر حوالي ٠,٥ ل من الماء المقطر ثم يضاف إليها الحجم المحسوب والمقاس في أسطوانة مدرجة من المحلول الأصلي للحمض . يكمل الحجم بالماء المقطر حتى الحجم اللازم (يعين مستواه سلفاً) ويحرك المحلول ثم تلتصق البطاقة على جدار الزجاجة .

## بند ١٥ - تعيين عيار محلول الحمض

يمكن أن تستخدم لتعيين عيار محلول محضر من الحمض مواد أصلية متنوعة تتمتع عادة بتركيب ثابت وتجعل المحلول قلويًا . وغالبًا ما تستخدم لهذا الغرض رباعى بورات الصوديوم (البورق borax) وكربونات الصوديوم (الصودا) .

تعيين عيار الحمض بواسطة رباعى بورات الصوديوم

تعتبر  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  أفضل مادة أصلية لتعيين عيار الحمض . وهى ملح صوديومى لرباعى حمض البوريك (رباعى بورات الصوديوم) ، وتتبلور مع ١٠ جزيئات من الماء .

تفاعل رباعى بورات الصوديوم مع الأحماض حسب المعادلتين التاليتين :



أو



ومن الممكن أيضا اعتبار تفاعل رباعى بورات الصوديوم مع الحمض بمثابة تفاعل تعادل نواتج حلماة  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  :



فالأيونات  $\text{OH}^-$  المتكونة نتيجة الحلماة تعادل بالأيونات  $\text{H}^+$  التابعة للحمض الذى يراد تعيين عياره .

تتمسك رباعى بورات الصوديوم جيدا بماء التبلور ، وهى تنفك ببطء شديد لدى تعرضها للهجو ، ولهذا تتمتع بتركيب كيميائى ثابت تماما . وعندما تكون هذه المادة من فئة «النقية كيميائيا» ويعود تاريخ تحضيرها إلى السنة الجارية ، فلا داعى عندئذ لاعادة تبلورها بشرط أن تكون الزجاجية الحاوية لها



مغلقة ولم تفتح سابقا . أما في الحالات الأخرى فلابد من إعادة تبلور هذه المادة ، وهنا لا يجوز التسخين إلى درجة أعلى من الدرجة ٧٠ م وإلا تكونت إلى جانب الشكل  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  المتبلور مع عشرة جزيئات من الماء بلورات أخرى بها خمسة جزيئات من الماء وفقدت المادة عندئذ تركيبها الثابت .

الحسابات القهيدية : تحسب وزنة رباعى بورات الصوديوم على أساس أنه يلزم لمعايرتها حوالى ٢٥ ملل من محلول الحمض المدروس ذى التركيز ٠,١ ع . وهذا يعنى أن كل عينة يجب أن تحتوى على عدد من جرامات رباعى بورات الصوديوم كالمعد الموجود فى ٢٥ ملل من المحلول ذى التركيز ٠,١ ع .

وكما يظهر من معادلة التفاعل ، فإن مكافئ  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  يساوى نصف وزنها الجزيئى :

$$E_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}} = \frac{381.37}{2} = 190.69$$

ولهذا تساوى الوزنة :

$$\frac{191 \times 0.1 \times 25}{1000} \approx 0.5 \text{ g}$$

هذا ويحتاج تعيين العيار الى حوالى ٢ جم رباعى بورات الصوديوم وذلك لأننا ستقوم باجراء أربع معايرات .

أخذ الوزنة : يحضر لأخذ الوزنة أنبوب اختبار صغير نظيف وجاف ومزود بسدادة . يوازن هذا الأنبوب على ميزان كيميائى تكتيكى ثم يوزن فيه على الميزان نفسه ٢ جم من البورق . وبعد ذلك تحضر أربعة دوارق معايرة نظيفة وجافة ومرفقة سعة كل منها ١٠٠ ملل . ويجب أن تكون أعناق الدوارق جافة أيضا . توضع الدوارق بالقرب من الميزان التحليلي وعلى يساره ثم يوزن أنبوب الاختبار مع رباعى بورات الصوديوم . ينقل بعد ذلك  $\frac{1}{4}$  الوزنة (التقدير بالعين المجردة) إلى الدورق الأول ويوزن الأنبوب من جديد . ثم ينقل إلى الدورق الثانى  $\frac{1}{4}$  الكمية المتبقية من البورق ويوزن الأنبوب مرة أخرى .. الخ . تسجل جميع نتائج الوزن فى دفتر المخبر مع الإشارة إلى رقم الدورق الذى توجد فيه كل وزنة . ولكى تكون الوزنات أكثر تقاربا من بعضها البعض يقاس ارتفاع كمية رباعى بورات

الصوديوم الموجودة في أنبوب الاختبار بورقة تقسم بخطوط إلى أربعة أقسام .  
فبواسطة هذه الأقسام الموجودة على الورقة يسهل التأكد مما إذا كانت كمية البورق  
المنقولة إلى الدورق كافية أم لا .

وبعد أخذ العينة تسكب في جميع الدوارق كمية اختيارية (ولكنها أقل من  
٥٠ ملل) من الماء المقطر ، وتبأ السحاحة للمعايرة حيث تشطف أولاً بمحلول  
الحمض القياسي ثم تملأ بهذا المحلول . وهنا لا يجوز أن ننسى ملء نهاية السحاحة  
الواقعة تحت الصنبور بالمحلول أيضاً .

اختيار الدليل : لا بد من اختيار الدليل قبل الشروع في المعايرة . ولهذا  
الغرض يجب حساب pH المحلول المعيار عند نقطة التكافؤ . وكما تدل معادلة  
التفاعل ، فإن رباعي بورات الصوديوم تتحول في هذه النقطة إلى  $H_2BO_3$  . وبما  
أن  $H_2BO_3$  حمض ضعيف لذا تحسب الـ pH من العلاقة التالية :

$$pH = \frac{pK_a + pC_a}{2}$$

إن حمض البوريك ثلاثي القاعدية . ومع ذلك يمكن إهمال المرحلتين الثانية  
والثالثة من تفككه وأخذ قيمة  $K_a$  المائدة للمرحلة الأولى أي  $10^{-10} \times 6$  .  
وسنعتبر تركيز الحمض ( $C_a$ ) مساوياً ١٠ ع . فبوضع هاتين القيمتين في العلاقة  
السابقة آخذين بعين الاعتبار أن  $10 - \log 6 \times 10^{-10} = -\log 6$  ، نحصل  
على :

$$pH = \frac{(10 - 0.78) + 1}{2} = 5.11$$

إذن يجب استخدام الميثيل الأحمر (يتراوح مجال تحوله بين  $pH = 4.2$   
و  $pH = 6.2$ ) كدليل في هذه المعايرة .

طريقة العمل : يفضل أن تبدأ المعايرة في الدورق الحامى على الوزن  
الصغرى . فإذا لم تذب الوزن بأكملها بعد ، وجب تسخين المحلول حتى تذوب  
الوزنة كلياً ومن ثم تضاف نقطتان من الدليل .

يستعان بـ «الشاهد» لتحديد نقطة التكافؤ بدقة أكبر . وهو يحضر في دورق يشبه  
دوارق المعايرة حيث يذاب في ٧٥ ملل من الماء ٠.٣ جم من  $H_2BO_3$  النقي  
كيميائياً و ٠.١ جم من NaCl .

تستمر المعايرة حتى ظهور مسحة من اللون البرتقالي في اللون الأصفر للمحلول المعاير .

تجرى المعايرة الأولى ببطل شديد نظرا لأن الكمية اللازمة من الحمض غير معلومة . أما الوزنات الثلاث الأخرى ، فيمكن معايرتها بسرعة أكبر ، وذلك لأن كمية الحمض اللازمة لمعايرة هذه الوزنات أكبر من الكمية الضرورية لمعايرة الوزنة الأولى الصغرى .

ومن الممكن تعيين عيار الحمض بطريقة الماصة أيضا بشرط أن تؤخذ بعين الاعتبار الملاحظة المذكورة في بداية هذا البند حول الذوبانية الضعيفة لرباعي بورات الصوديوم .

حساب نتائج المعايرة : يجرى الحساب من أجل كل وزنة على حدة ، ثم توجد القيمة المتوسطة للعيار الذي تحسب بموجبه كل من العيارية والتصحيح . وقبل الشروع في عملية الحساب ، ينبغي إيجاد خارج قسمة قيمة كل وزنة من الوزنات على حجم الحمض المستهلك في المعايرة . فالأرقام الناتجة بعد القسمة يجب ألا تختلف بعضها عن البعض بأكثر من ٣ - ٤ وحدات في الرقم المعنوي الرابع . وإذا اختلف رقم واحد فقط اختلافا كبيرا عن الأرقام الأخرى وجب حذفه وإهماله . وفي حال اختلاف رقمين يجب أخذ وزنتين أخريين ومعايرتهما ثم تستخدم النتائج المتطابقة في عملية الحساب .

مثال : لدى تعيين  $T_{H_2SO_4}$  بواسطة  $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$  تم الحصول على المعطيات المدرجة في الجدول التالي :

رقم الوزنة	كتلة الوزنة $m$ ، مقطرة بالجرام	حجم الحمض مستهلك ، $V$ ، مقدرًا بالملل	$\frac{m}{V}$	$\frac{m}{V}$ (القيمة المتوسطة للوزنات ١ ، ٢ ، ٣ ، ٤)
١	٠,٤٩٠٦	٢٧,٦٩	٠,٠١٧٧٢	٠,٠١٧٧٤
٢	٠,٢٥٥٦	١٤,٤٠	٠,٠١٧٧٤	
٣	٠,٢٨٩٤	١٦,٤٠	٠,٠١٧٦٥	
٤	٠,٢٩٣٢	١٦,٥٢	٠,٠١٧٧٥	

نجد النسبة  $m/V$  وذلك من أجل انتقاء القياسات الصحيحة . فبما أن هذه النسبة الخاصة بالوزنة رقم ٣ تختلف كثيرا عن النسب الأخرى لذا نحسب العيار استنادا إلى معطيات معايرة الوزنات رقم ١ و ٢ و ٤ فقط .  
ولتبسيط الحساب فيما بعد ، نجد أولا قيمة  $F$  (أو نأخذها من الجدول الموجود في الدليل ) :

$$F_{\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}} = \frac{E_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{E_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}}} = \frac{49.04}{190.69} = 0.2572$$

$$T_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{m}{V} \times 0.2572 = 0.01774 \times 0.2572 = 0.004562 \text{ g/ml}$$

وبعد إيجاد قيمة العيار نحسب عيارية محلول  $\text{H}_2\text{SO}_4$  والتصحيح الخاص به :

$$N_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{T_{\text{H}_2\text{SO}_4} \times 1000}{E_{\text{H}_2\text{SO}_4}} = \frac{0.004562 \times 1000}{49.04} = \frac{4.562}{49.04} = 0.09303$$

$$K_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{0.09303}{0.1} = 0.9303 \longrightarrow 0.1 \text{ n}$$

هذا ونجرب جميع الحسابات ، كما في السابق ، بواسطة اللوغاريتمات . وترتب العمليات الحسابية بحيث ينقل أقل ما يمكن من الأرقام من عملية إلى أخرى .

### تعيين عيار الحمض بواسطة كربونات الصوديوم

يستحسن أن تستخدم في تعيين عيار الحمض كربونات الصوديوم  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  اللامائية والنقية كيميائيا .

تفاعل كربونات الصوديوم مع الحمض حسب المعادلة العامة التالية :



واستنادا إلى هذه المعادلة يسهل تعيين مكافئ  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  واختيار الدليل اللازم للمعايرة .

### تعيين عيار الحمض بواسطة أكسالات الصوديوم

تستخدم  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  النقية كيميائياً كمادة أصلية في تعيين عيار الحمض .  
تحمص وزنة دقيقة من الأكسالات في بوتقة من البلاتين فتتحول عندئذ  
الأكسالات إلى كربونات :



تذاب الكربونات في الماء ، ثم تنقل كلياً إلى دورق معايرة حيث تعاير بمحلول  
الحمض المدرس .

إن هذه الطريقة في تعيين عيار الحمض تثير الاهتمام نظراً لأنها تسمح « بربط »  
عيار الحمض بعيار محاليل برمنجنات البوتاسيوم ، أى تعيين هذين العيارين بمادة  
واحدة ، حيث تعتبر  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  مادة أصلية رائدة في تعيين عيار محاليل برمنجنات  
البوتاسيوم .

### تعيين عيار الحمض بواسطة محلول قلوى

يمكن تعيين عيار الحمض بواسطة محلول من KOH أو NaOH ذى تركيز معلوم  
سلفاً ، ولدى تطبيق هذه الطريقة يجب الأخذ بعين الاعتبار أن عيار المحلول  
القلوى يتعين ، بدوره ، بواسطة مادة أخرى . لذا فقد تتجمع الأخطاء المرتكبة  
في هذين التعيينين وتسبب خطأ كبيراً عند استخدام محلول الحمض المعين بهذه  
الطريقة . ولهذا لا ينصح بتعيين عيار المحاليل القياسية بواسطة محاليل أخرى معينة  
أيضاً . ويجب عند الضرورة القصوى أن يتم تعيين عيارى هذين المحلولين في أوان  
حجمية واحدة وأن يستخدم عندئذ ، بقدر الإمكان ، دليل واحد أيضاً .

### **بند ١٦ - تقدير كمية المادة القلوية في المحلول**

**طريقة العمل :** تهبأ السحاحة للمعايرة وتحضر ثلاثة دوارق حجمية ينقل إلى  
كل منها بالملاصة حجم معين من محلول القلوى المدرس ، ثم تضاف نقطتان من  
الميثيل الأحمر ، وبعاير المحلول الناتج بالحمض حتى ظهور لون كالكلون المتكون عند

تعيين عيار الحمض . ولا يجوز أن يترك محلول القلوي المدروس في دورق المعايرة مكشوفاً لفترة طويلة نظراً لأنه يمتص بسرعة  $\text{CO}_2$  من الهواء .

حساب نتيجة التقدير : لإجراء الحساب يمكن الاعتماد إما على عيار الحمض أو على عياريته والتصحیح المتعلق بها (K) . فهذه الطريقة تدل على مدى الصحة في تعيين عيار الحمض . وهنا لا يجوز أن يتعدى خطأ التقدير النسبة ٠,٥٪ . ولهذا ، عندما ينجم عن المراجعة التدقيقية الأولى خطأ كبير فإنه يجب تكرارها حتى ينخفض الخطأ إلى ٠,٥٪ أو يصبح ثابتاً . وإذا ظهر بعد مراجعتين أن الخطأ النسبي واحد ، دل ذلك على أن تعيين عيار الحمض غير صحيح . ففي هذه الحالة يجب إعادة تعيين عيار الحمض وإجراء تقدير آخر للمادة القلوية بناء على قيمة العيار الجديدة .

مثال : خفف محلول من NaOH ذو تركيز مجهول في دورق حجمي حتى الحجم ٢٥٠ ملل . ولزم وسطياً لمعايرة ٢٥ ملل من هذا المحلول ٢٣,٨٥ ملل من محلول  $\text{H}_2\text{SO}_4$  القياسي . احسب عدد جرامات NaOH الموجودة في المحلول المدروس ، علماً بأن :

$$K_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0.9301 - 0.1 n \text{ و } N_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0.09301 \text{ و } T_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0.004561 \text{ g/ml}$$

الحساب بواسطة عيار حمض الكبريتيك : استهلك من  $\text{H}_2\text{SO}_4$  في معايرة واحدة ما يلي :

$$23.85 \times 0.004561 = a \text{ g}$$

نجد من التناسب التالي الكمية الوزنية من NaOH التي تفاعلت مع a جرام من  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (أى الكمية الوزنية من NaOH الموجودة في ٢٥ ملل من المحلول) :

$\begin{matrix} E \\ \text{H}_2\text{SO}_4 \end{matrix}$	—	$\begin{matrix} E \\ \text{NaOH} \end{matrix}$	
49.04		40.00	
a	—	x	$x = \frac{a \times 40.00}{49.04} = b \text{ g}$

أو نحسب هذه الكمية من العلاقة التالية :

$$x = a F_{\text{NaOH/H}_2\text{SO}_4} = a \times 0.8156 = b \text{ g}$$

إذن تساوى كمية NaOH الموجودة في ٢٥٠ ملل (أى في المحلول المدروس كله - V) :

$$m = \frac{b \times 250}{25} g$$

ويجمع هذه العمليات في علاقة حسابية واحدة نحصل على :

$$m = \frac{V_{H_2SO_4} \times T_{H_2SO_4} \times F \times V}{V_{NaOH}} = \frac{23.85 \times 0.004561 \times 0.8156 \times 250}{25} = 0.8874 g$$

الحساب استنادا إلى عيارية محلول حمض الكبريتيك : تساوى عيارية محلول

: NaOH

$$N_{NaOH} = \frac{23.85 \times 0.09301}{25}$$

ويساوى عدد جرامات NaOH الموجودة في لتر واحد من المحلول المدروس

$N_{NaOH} \times E_{NaOH}$  جراما بينما يوجد من NaOH في ٢٥٠ ملل من هذا المحلول :

$$\begin{array}{rcl} N_{NaOH} \times E_{NaOH} & - & 1000 \text{ ml} \\ m & - & 250 \text{ ml} \\ m = \frac{23.85 \times 0.09301 \times 40.00 \times 250}{25 \times 1000} & = & 0.8874 g \end{array}$$

## بند ١٧ - تقدير NaOH في الصودا الكاوية

يطلق اسم الصودا الكاوية ( caustic soda ) على هيدروكسيد الصوديوم التجارى . وهو مادة استرطابية ( hygroscopic ) صلبة لونها أبيض أو أصفر مخضر .

تحضير العينة : يتطلب إجراء التحليل الحصول أولا على عينة من الصودا الكاوية . ويجب الحذر الشديد أثناء قطع عينة من الصودا الكاوية نظرا لأن فتاتها يتناثر لمسافات بعيدة . ومن المعلوم أن وقوع الصودا الكاوية في العين يؤدي إلى فقدان البصر في جميع الحالات تقريبا . ولهذا ينبغي أثناء تقطيع الصودا الكاوية وضع نظارة واقية على العينين والتقيد بقواعد الأمن الصناعى (انظر الجزء الأول والتحليل الكيفى ، الباب الثانى ، بند ١٩) .

**حساب الوزن :** يجب حساب مقدار الوزن قبل البدء بالتحليل . وينصح ، كي تكون دقة النتائج عالية ، بتحضير حجم كبيرة من المحلول المدروس (٠,٥ - ١ لتر). ويجب دوماً أن يكون تركيز المحلول قريباً من تركيز المحلول القياسي (وهو ٠,١ ع في حالتنا هذه) . إذن ، فلتحضير ٠,٥ ل من المحلول يجب أخذ وزن قدرها  $40 \times 0,5 \times 0,1 = 2$  جرام .

**طريقة العمل :** نعين الوزن بسرعة على ميزان كيميائي تكتيكي وهي في قارورة معلومة الوزن . ثم توزن القارورة مع الوزن على ميزان تحليلي . تنقل الوزن من خلال قمع زجاجي إلى دورق حجمي وتذاب هناك بكمية قليلة من الماء المضاف من زجاجة الغسل ، ثم توزن القارورة الفارغة من جديد . وبعد ذلك يضاف الماء إلى الدورق حتى علامة التدرج . ينقل حجم معين من المحلول بالماصة إلى دورق المعايرة حيث يعاير هناك في وجود الميثيل الأحمر أو أى دليل آخر تم اختياره استناداً إلى قفزة الـ pH على منحنى المعايرة .

**حساب نتيجة التقدير :** لنفرض أن وزنه قدرها ٤,٠٦٢٦ جرام من الصودا الكاوية التجارية قد أذيت في الماء ثم خفف المحلول في الدورق بحيث أصبح حجمه مساوياً ١٠٠٠ ملل . ويلزم لمعايرة ٢٥ ملل من هذا المحلول ٢٦,٧٥ ملل من محلول  $H_2SO_4$  الذي يساوى معامل تصحيحه  $K = 0,9301$  لـ ٠,١ ع .  
احسب نسبة NaOH في العينة .

تساوى كمية NaOH الموجودة في لتر واحد من المحلول ، أى في الوزن كلها ( m ) ، ما يلي :

$$K_{NaOH} = \frac{26.75 \times 0.9301}{25} \rightarrow 0.1 \text{ n} ; E_{NaOH} = 40.00$$

$$K_{NaOH} \times 0.1 \times E_{NaOH} = b \text{ g NaOH}$$

$$\% NaOH = \frac{b \times 100}{m} = \frac{26.75 \times 0.9301 \times 0.1 \times 40.00 \times 100}{25 \times 4.0626} = 97.97$$



## بند ١٨ - تحضير محلول من القلوى وتعيين عياره

يستخدم عادة محلول من NaOH أو KOH تركيزه ٠,١ ع كمحلول قياسي من المادة القلوية في طريقة التعادل .

ويجب التنويه بأنه لا يجوز بأية حالة من الأحوال أن تشطف بالفم في الماصة محاليل القلويات والأحماض التي يزيد تركيزها عن ٠,١ ع وذلك تفاديا لحدوث حروق خطيرة .

**تحضير المحلول القياسي :** تستخدم في تحضير المحلول القياسي القلوى مادة قلوية صلبة نقية كيميائيا أو قد يستخدم محلول منها ذو تركيز معلوم ، حيث يجرى حساب الوزن اللازمة بنفس الطريقة المبينة أعلاه .

فلتحضير هذا المحلول تؤخذ قطع مكسرة حديثا من NaOH أو KOH الصلب . وتوزن الوزن على ميزان كيميائي تكتيكي بشرط أن تزيد قيمتها عن القيمة المحسوبة بنسبة ٥٠٪ تقريبا . توضع الوزن في كأس زجاجي حيث تشطف مرتين بسرعة بالماء المقطر الذي يسكب من الكأس حالا . تداب القطع المفسولة في الكأس بأقل حجم ممكن من الماء ثم ينقل هذا المحلول عن طريق قمع زجاجي إلى زجاجة مخصصة لحفظه . ويخفف المحلول في الزجاجة بماء مقطر مغلى ومبرد حتى الحجم اللازم . أما المادة القلوية المحرشفة ، فلا تغسل بالماء ، وتؤخذ منها وزنة تعادل قيمتها القيمة المحسوبة تماما .

ومن الممكن أيضا تحضير المحاليل القياسية من المحاليل المركزة على أن تقاس كثافة هذه الأخيرة بقياس الكثافة .

**حماية المحاليل القلوية من  $CO_2$  :** يجب الانتباه أثناء إذابة المواد القلوية إلى أن محاليلها الخفيفة تمتص بسرعة كبيرة  $CO_2$  من الهواء ، فيتغير تركيزها من جراء ذلك . أما محاليل القلويات المركزة ، فتتفاعل مع  $CO_2$  ببطء . ولهذا تحضر أولا محاليل مركزة من القلويات ثم تخفف عادة قبل الاستعمال بماء مقطر مغلى أو محضر حديثا . وتحفظ محاليل القلويات في أوان محكمة السد ، إلا أنه لا يجوز استعمال سدادات مسنفرة لهذا الغرض .

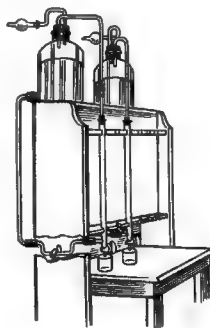
توصل الزجاجاة الحاوية على محلول المادة القلوية مع السحاحة بواسطة أنبوب زجاجي (شكل ٧٧). ويمر الهواء ، الذي يحل في الزجاجاة محل المحلول المسكوب ، خلال أنبوب مملوء بالجير الصودي الذي يمتص  $CO_2$ .

المواد الأصلية اللازمة لتحديد العيار : يستعمل كل من حمض الأكساليك وحمض السكسينيك (succinic acid) كمادة أصلية في تعيين عيار المحاليل القياسية للقلويات :



يتبلور حمض الأكساليك مع جزيئين من الماء في حين لا تحتوي بلورات حمض السكسينيك على الماء . وتفقد بلورات حمض الأكساليك المائية بسهولة نسبية ماء التبلور ، لذا يفضل أحيانا استعمال حمض السكسينيك بدلا منه . ولا يجوز تجفيف حمض الأكساليك في خزانة التجفيف بعد إعادة تبلوره .

إن هذين الحمضين ثنائيا القاعدية ولكن قوتيهما مختلفتان : فثابت تفكك حمض الأكساليك يبلغ  $4 \times 10^{-2}$  بينما يساوى ثابت تفكك حمض السكسينيك  $6.8 \times 10^{-4}$  . إذن ، فالحمض الأول قوى إلى حد كاف في حين أن الحمض الثاني ضعيف ويشبه حمض الخليك من حيث القوة . وهذا ما ينبغي أخذه بعين الاعتبار أثناء اختيار الدليل .



شكل ٧٧ . وضع الزجاجات الحاوية على المحاليل القياسية على طاولة المعايرة

تعيين العيار : يتعين عيار محلول المادة القلوية كما هو الحال أثناء تعيين عيار الحمض ، علما بأنه تستخدم لهذا الغرض طريقة الماصة أو طريقة الوزنات المنفصلة على حد سواء .

ومن الممكن أيضا تعيين عيار محلول قلوئى بواسطة محلول معين من الحمض .  
ففى هذه الحالة ينقل المحلول القلوئى بالماصة إلى دورق حجمى حيث يعاير بمحلول  
حمض ذى عيار معلوم ، أى يتم العمل هنا على غرار الطريقة المتبعة فى البند  
السابق .

**تعيين العيار بواسطة الفيكسانال :** من المناسب جدا استخدام ما يسمى  
«بالفيكسانال» فى تعيين العيار وفى أية قياسات تحليلية حجمية أيضا .

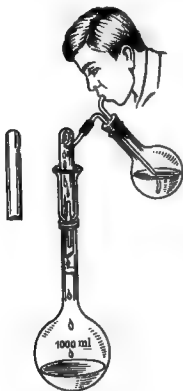
والفيكسانال أمبولة (ampoule) زجاجية ملحومة أسطوانية الشكل وتحتوى تماما  
على ٠,١ أو ٠,٠٥ أو ٠,٠١ مكافئ جرامى من مادة قياسية ما . فإذا نقلنا محتويات

هذه الأمبولة إلى دورق حجمى سعته ١ لتر  
وأضفنا إليها ماء مقطرا حتى علامة التدرج  
حصلنا على ١ لتر من محلول المادة القياسية  
المعينة ، وتكون عيارية هذا المحلول مطابقة  
تماما للعيارية المسجلة على الأمبولة .

وفى الوقت الحاضر تخضر فى مصانع  
المواد الكيميائية فى هذه الأمبولات جميع  
المواد القياسية سواء على شكل محاليل أو فى  
حالة جافة . ويفضل استعمال الفيكسانالات  
بنوع خاص فى المخابرة المتقلة التى تعمل فى  
الحقل كالمخابرة العائدة للفرق الجيولوجية وفرق  
التنقيب عن الخامات والبتروكيمياويات .

يعين عيار محلول قياسي من  $\text{NaOH}$   
بواسطة فيكسانال محلول  $\text{HCl}$  على النحو  
التالى :

١ - يغسل دورق حجمى سعته ١ لتر ويوضع فى عنقه قمع نظيف توجد فيه إبرة  
زجاجية ثم تدخل حلقة من المطاط فى الجزء الضيق من أنبوب القمع (شكل  
٧٨) .



شكل ٧٨ . تحضير المحلول من الفيكسانال

٢- تغسل الأمبولة جيدا وتترع البطاقة الملتصقة عليها (وإذا كانت الكتابة على الأمبولة مباشرة بالخبر الملون فانها تزال بالكحول) ثم تشطف بالماء المقطر وتوضع في القمع بحيث يمس قعرها الرفيع والمسحوب نحو الداخل حد الإبرة الزجاجية.

٣- يثقب قعر الأمبولة بضربة خفيفة وسريعة على حد الإبرة ثم تترك محتوياتها تسيل إلى الدورق.

٤- تنقب بآبرة زجاجية أخرى الفجوة الجانبية (أو الفجوة العليا أحيانا) من الأمبولة وذلك في المكان المخصص لذلك.

٥- يغسل حد الإبرة بالماء الذي يجمع في الدورق ، ثم يدخل في الفجوة المثقوبة طرف أنبوب زجاجة الغسل وتغسل جيدا جدران الأمبولة من الداخل.

٦- تسحب الأمبولة وتغسل جدرانها الخارجية فوق القمع ثم يرفع القمع ويشطف قسمه السفلي من الخارج ، ويجمع ماء الغسل كله في الدورق نفسه.

٧- يضاف الماء إلى الدورق حتى علامة التدرج ثم يخلط المحلول الناتج خلطا جيدا.

تساقط في الدورق نثرات صغيرة من الزجاج المتحطم أثناء ثقب قعر الأمبولة وفجوتها الجانبية . وهذا لن يؤثر عمليا على نتيجة التحليل نظرا لأن حجم الزجاج مهمل بالمقارنة مع حجم الدورق .

أما تعيين عيار المحلول القياسي من  $\text{NaOH}$  بواسطة المحلول الناتج ، فيتم بطريقة مماثلة للطريقة المتبعة في الحالة السابقة : إذ ينقل محلول  $\text{NaOH}$  بالماصة إلى دورق المعايرة وتعلأ السحاحة بمحلول  $\text{HCl}$  ثم تجري المعايرة في وجود الدليل السابق نفسه .

إن حساب تركيز  $\text{NaOH}$  بسيط جدا في هذه الحالة . وهو يتلخص في تقسيم الحجم المستهلك من حمض الهيدروكلوريك على حجم المادة القلوية التي تجري معايرتها ، فنحصل عندئذ على التصحيح الخاص بالمحلول ذي التركيز ٠,١ ع (إذا كان تركيز الفيكسانال ٠,١ ع) :

$$K_{NaOH} = \frac{V_{HCl}}{V_{NaOH}} \longrightarrow 0.1 \text{ n}$$

مثال : لزم لمعايرة ٢٥ ملل من محلول NaOH ٢٤,٥٢ ملل من محلول HCl  
ذى التركيز ٠,١ ع (الفيكسنتال). احسب عيارية محلول NaOH و  $K_{NaOH}$ .  
بما أن  $N_{HCl} = 0.1$  لذا فإن :

$$N_{NaOH} = \frac{24.52 \times 0.1}{25} = 0.09811$$

$$K_{NaOH} = \frac{24.52}{25} = 0.9811 \longrightarrow 0.1 \text{ n}$$

**تقدير كمية الحمض في المحلول (التأكد من عيار المادة القلوية) :** يتم هذا  
التقدير كما هو الحال تماما أثناء اختبار عيار الحمض . فلكى يحافظ على الترتيب  
الذى يتم بموجبه تغير لون الدليل ، يجب أن يبقى نظام المعايرة دون تغيير أيضا أى  
« من المادة القلوية إلى الحمض » وهذا يعنى أن المحلول القياسى للمادة القلوية  
المأخوذ بالماصة يجب أن يوجد فى دورق المعايرة ، بينما تملأ السحاحة بمحلول  
الحمض المدروس .

#### بند ١٩ - تقدير $H_2SO_4$ فى حمض الكبريتيك التجارى

حمض الكبريتيك التجارى سائل زيتى القوام لونه أسود أو أسود بنى وهو  
يحتوى إما على ٧٥٪ أو ٩٢٪  $H_2SO_4$  تقريبا .

ولتعيين كمية  $H_2SO_4$  فى حمض الكبريتيك التجارى ، تخفف وزنة الحمض  
بالماء فى دورق حجمى ثم يعاير بالمحلول الناتج حجم معين من المحلول القياسى  
القلوى . ولدى القيام بالتحليل يحسب أولا مقدار الوزنة اللازمة لكى يحضر من  
العينة الناتجة حجم معين من محلول حمض الكبريتيك ذى التركيز ٠,١ ع تقريبا .  
ولهذا الغرض تقاس كثافة الحمض المدروس بمقياس الكثافة ، ثم تحسب من  
الجداول الكمية التقريبية من  $H_2SO_4$  الموجودة فيه والموافقة للكثافة المذكورة .

ويجرى الحساب كما هو عليه أثناء تحضير محاليل مخففة من محاليل مركزة (راجع ص ٢٦٦). هذا ومن الضروري أن تكون الوزن محسوبة لتحضير محلول حجمه ٠,٥ ل.

إن أخذ الوزن بالطريقة العادية (الفرق بين وزنتين) غير ملائم في هذه الحالة ، ذلك أن سكب الحمض من القارورة دون تبليل جدرانها الخارجية أمر صعب هنا . ولهذا يتم العمل حسب الترتيب التالي :

١ - توزن قارورة وزن صغيرة ومخففة سلفاً على ميزان تحليلي .

٢ - توضع القارورة الموزونة على الكفة اليسرى لميزان كيميائي تكتيكي وتوازن بأثقال توضع على الكفة الأخرى . ثم تضاف إلى الأثقال سنبجات توافقت كتلة الوزن .

٣ - يسكب حمض الكبريتيك في القارورة بواسطة قطارة مزودة بإجاصة مطاطية ويتابع السكب حتى يتوازن الميزان . وينبغي أن تتم هذه العملية بمحذر وإتقان ، كي لا تسقط ولو قطرة واحدة من الحمض على الميزان أو الجدار الخارجي للقارورة . هذا ومن المريح جداً أن يستعان لأخذ العينة بسحاحة وزنية .

٤ - توزن القارورة مع الوزن على ميزان تحليلي .

٥ - تنقل بمحذر محتويات القارورة عن طريق قمع زجاجي إلى دورق حجمي يحتوي على الماء ، ثم تشطف القارورة عدة مرات بالماء المقطر ، كما تشطف حافة القارورة من الخارج أيضاً . وأخيراً يملأ الدورق بالماء حتى علامة التدرج .

٦ - تملأ السحاحة بالمحلول الناتج المخلول جيداً ثم يعاير به حجم معلوم من محلول NaOH القياسي .

هذا وتحسب نتيجة التحليل في المصانع عادة على أساس  $SO_3$  وليس على أساس  $H_2SO_4$  .

وبطريقة مماثلة يتم تقدير الأحماض الأخرى سواء كانت قوية أو ضعيفة ، لا عضوية أو عضوية . ولكن يجب التنويه بأن نقطة التكافؤ أثناء معايرة الأحماض

الضعيفة بقواعد قوية تقع تحت خط التعادل ، وأن مجال القفزة على منحني المعايرة قصير نسبياً في هذه الحالة . ولهذا فإن اختيار الدليل الملائم لهذه المعايرة اختياراً موفقاً قضية هامة هنا ( انظر ص ٢٦١ ) .

وأخيراً عندما يكون الحمض المدروس مادة بلورية صلبة ( كحمض الأكساليك والطرطريك ) ، تحسب الوزنة اللازمة وتؤخذ على زجاجة ساعة بطريقة الفرق بين وزنتين ثم تذاب في دورق حجمي وتعاير بحجوم معينة منها .

#### بند ٢٠ - تقدير البيكربونات

يطلق اسم البيكربونات على الأملاح الحمضية لحمض الكربونيك ، مثال ذلك  $\text{NaHCO}_3$  و  $\text{KHCO}_3$  وغيرها . تتفاعل  $\text{NaHCO}_3$  مع الحمض حسب المعادلة التالية :



ويعتقضى ذلك ، يحتوى الدورق في بداية المعايرة على محلول البيكربونات بينما يتكون في نقطة التكافؤ محلول من  $\text{H}_2\text{CO}_3$  . إذن ، فتغير pH المحلول سيتعين بنسبة هاتين المادتين فيه . وتحسب قيمة pH المحلول الأصلي للبيكربونات من العلاقة الخاصة بإيجاد pH محاليل الأملاح الحمضية للأحماض الضعيفة الثنائية القاعدية :

$$\text{pH} = \frac{\text{p}K_1 + \text{p}K_2}{2}$$

حيث  $K_1 = 4.3 \times 10^{-7}$  وهواب ثابت المرحلة الأولى من تفكك  $\text{H}_2\text{CO}_3$  ،  $K_2 = 5.6 \times 10^{-11}$  وهواب ثابت المرحلة الثانية من تفكك  $\text{H}_2\text{CO}_3$  . فبالاستعانة بهذه العلاقة نعين النقطة الأصلية لمعايرة محلول من  $\text{NaHCO}_3$  تركيزه ٠,١ ع بمحضر الهيدروكلوريك ذي التركيز ٠,١ ع أيضاً :

$$\text{pH} = \frac{6.37 + 10.25}{2} = 8.31$$

ونعين النقطة النهائية للمعايرة انطلاقاً من أن البيكربونات تتحول بأكملها في

نقطة التكافؤ إلى الحمض الضعيف  $H_2CO_3$  الذي يساوى تركيزه الحجمى الجزئى  
:  $0.1 : 2 = 0.05 M$

$$pH = \frac{pK_1 + pC_a}{2} = \frac{6.37 + 1.30}{2} = 3.84$$

وتدل هذه القيمة المحسوبة لـ pH المحلول فى لحظة انتهاء المعايرة على أنه ينبغي إجراء المعايرة فى وجود دليل الميثيل البرتقالى (مجال تحوله : ٣,١ - ٤,٤) .

ولتابعة العمل فيها بعد يستحسن أن نعلم لون الفينولفثالين فى محلول البيكربونات . فإذا اعتبرنا أن pH محلول البيكربونات يساوى ٨,٣١ وأن مجال تحول الفينولفثالين يتراوح بين ٨ و ١٠ رأينا أن pH محلول  $NaHCO_3$  يقع تحت الحد العلوى لتحول الفينولفثالين . إذن ، يجب أن يتلون محلول البيكربونات مع الفينولفثالين بلون وردى باهت يزول بسرعة لدى إضافة الدفقات الأولى من محلول  $HCl$  .

حساب نتيجة تقدير تدل معادلة التفاعل المذكورة فى بداية هذا البند على أن كل جزء من  $NaHCO_3$  يتفاعل مع جزء واحد من  $HCl$  . وهذا يعنى أن  
:  $E_{NaHCO_3} = M = 84.01$

مثال : أذيت وزنة قدرها ١,٩٨٥٠ جرام من بيكربونات الصوديوم التجارية فى الماء ، وخفف المحلول فى دورق حجمى حتى الحجم ٢٠٠ ملل . ولقد لزم لمعايرة ٢٠ ملل من هذا المحلول ٢١,٤٨ ملل من محلول  $HCl$  الذى يساوى معامل تصحيحه  $K = 1.0810$  بالنسبة إلى ٠,١ ع . ما هى نسبة  $NaHCO_3$  فى عينة المحلول ؟

بعد تعيين كل من عيارية المحلول الناتج

$$N_{NaHCO_3} = \frac{21.48 \times 1.0810 \times 0.1}{20}$$

وكمية البيكربونات فى لتر واحد من المحلول (مقدرة بالجرامات) :

$$m = N \cdot E = \frac{21.48 \times 1.0810 \times 0.1 \times 84.01}{20}$$



نحسب كمية  $\text{NaHCO}_3$  في العينة (بالجرامات) :

$$m_1 = \frac{21.48 \times 1.0810 \times 0.1 \times 84.01 \times 200}{20 \times 1000}$$

وهي تساوى بالنسب المئوية :

$$m_3 = \frac{21.48 \times 1.0810 \times 0.1 \times 84.01 \times 200 \times 100}{20 \times 1000 \times 1.9850}$$

### بند ٢١ - تقدير الكربونات

يمكن اعتبار التأثير المتبادل بين  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  والحمض تفاعلاً يجرى على مرحلتين :

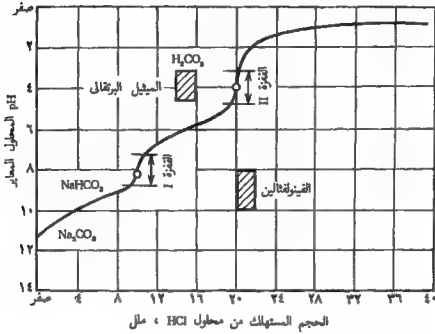


ففي المرحلة الأولى تتحول الكربونات (محلولة من  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  تركيزه ٠,١ ع وتساوى قيمة الـ pH فيه ١١,٦) إلى بيكربونات حيث يصبح pH المحلول من جراء ذلك مساوياً ٨,٣١ (انظر أعلاه) . وعندئذ لا يستهلك سوى نصف الحجم الكلى من الحمض اللازم لتعادل  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  . ولهذا فإنه عند تحليل الكربونات يمكن إجراء المعايرة حتى لحظة تحول الكربونات إلى  $\text{NaHCO}_3$  . ومن ثم يؤخذ لحساب النتيجة ضعف الحجم المستهلك من محلول الحمض القياسي .

**نقطة التكافؤ الأولى :** يؤخذ الفينولفثالين كدليل من أجل تعيين نقطة التكافؤ الأولى وذلك لأن pH محلول البيكربونات يساوى ٨,٣١ . ويتلون الفينولفثالين لحظة تحول  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  إلى  $\text{NaHCO}_3$  بلون وردي باهت ، بينما يكون لونه قرمزيّاً في بداية المعايرة حيث يساوى pH المحلول ١١,٦ .

إذن ، فلتعيين تركيز  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  في محلول يحوى الفينولفثالين كدليل يؤخذ في عملية الحساب ضعف حجم المحلول القياسي (بالملى) .

**نقطة التكافؤ الثانية :** هناك طريقة أخرى لتقدير الكربونات أكثر دقة من الطريقة الأولى . وهي تتلخص في معايرة الكربونات ليس فقط حتى نقطة التكافؤ الأولى ( حتى  $\text{NaHCO}_3$  ) ، وإنما حتى النقطة الثانية (حتى  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ). ففي هذه الحالة يتكون على منحنى المعايرة انحناءان وليس انحناء واحد ( شكل ٧٩ ) .



— مجالات تحول الأدلة

شكل ٧٩ . منحنى معايرة محلول من الكربونات بمحلول الهيدروكلوريك (تركيز كل من محلول  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ومحلول  $\text{HCl}$  يساوي ٠.١ ع )

وفي طريقة تقدير الكربونات هذه ، كما في حالة تقدير البيكربونات ، تساوى الـ pH في نقطة التكافؤ الثانية ٣.٨٤ ، وذلك لأنه يوجد في هذه اللحظة في الدورق محلول من  $\text{H}_2\text{CO}_3$  تركيزه ٠.٠٥ ع ، لذا ينبغي أن تجري المعايرة في وجود الميثيل البرتقالي . ويمثل الشكل ٨٠ عنطط معايرة الكربونات في وجود كل من الفينولفثالين والميثيل البرتقالي .

**حساب نتيجة التقدير :** مثال ١ : تذاب في الماء وزنة قدرها ١.٠٣٠٥ جرام من عينة الصودا ويخفف المحلول في دورق حجمي حتى الحجم ٢٠٠ مل . ولقد

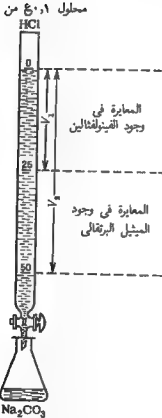
استهلك في معايرة ٥٠ ملل من هذا المحلول في وجود الفينولفثالين ٢١,٢٥ ملل من محلول HCl القياسي الذي يساوى معامل تصحيحه  $K=1.124$  بالنسبة إلى ع. ١ ع. احسب نسبة  $Na_2CO_3$  في العينة .

لتعديل  $Na_2CO_3$  تعديلاً كاملاً (حتى  $H_2CO_3$ ) يجب أن تستهلك كمية مضاعفة من محلول HCl :

$$21.25 \times 2 = 42.50 \text{ ml}$$

وتساوى عندئذ نسبة الصودا (x) في العينة :

$$x = \frac{42.50 \times 1.124 \times 0.1 \times 53 \times 200 \times 100}{50 \times 1000 \times 1.0305} = 98.27$$



شكل ٨٠. غلط معايرة الكربونات بمحلول الميثيلبرتقالي في وجود كل من الفينولفثالين والميثيل البرتقالي

مثال ٢ : تذاب في الماء وزنة

قدرها ١,٢٢١٢ جرام من عينة الصودا ويكمل حجم المحلول في دورق حجمي حتى الحجم ٢٥٠ ملل . ولقد لزم لمعايرة ٢٥ ملل من هذا المحلول في وجود الميثيل البرتقالي ٢٣,٠٥ ملل من محلول HCl الذي يساوى معامل تصحيحه  $K = 0.9852$  بالنسبة إلى ع. ١ ع. احسب نسبة  $Na_2CO_3$  في العينة (x) .

في هذا المثال تجرى المعايرة في وجود الميثيل البرتقالي ، ولهذا تمايز  $Na_2CO_3$  كلياً ، ولا حاجة عندئذ لمضاعفة الحجم المقروء على السحاحة :

$$x = \frac{23.05 \times 0.9852 \times 0.1 \times 53 \times 250 \times 100}{25 \times 1000 \times 1.2212} = 98.55$$

هذا ومن الممكن إجراء هذه التقديرات ليس فقط بطريقة الماصة وإنما بطريقة الوزانات المستقلة أيضاً .

مثال ٣ : أذيت وزنة قدرها ١,٦٦٦٨ جرام من عينة الصودا في حجم غير محدد من الماء وعودلت في وجود الفينولفثالين بمحلول معاير من  $H_2SO_4$  يساوى معامل تصحيحه  $K = 1.1210$  بالنسبة إلى ٠,٥ ع. وقد بلغ الحجم المستهلك من هذا الحمض في عملية التعادل ٢٦,٨٢ ملل. احسب نسبة  $Na_2CO_3$  في العينة.

يستهلك التعادل الكامل للوزنة  $2 \times 26,82 = 53,64$  ملل من محلول  $H_2SO_4$  الذى يساوى معامل تصحيحه  $K = 1.1210$  بالنسبة إلى ٠,٥ ع. وتكون عندئذ كمية الحمض الموجودة في هذا الحجم قد تفاعلت مع تلك الكمية من  $Na_2CO_3$  التي توجد في ٥٣,٦٤ ملل من محلول  $Na_2CO_3$  ذى التركيز المساوى لتركيز محلول  $H_2SO_4$ . إذن نجد عدد جرامات  $Na_2CO_3$  الموجودة في ٥٣,٦٤ ملل من محلول  $Na_2CO_3$  الذى يساوى معامل تصحيحه  $K = 1.1210$  بالنسبة إلى ٠,٥ ع :

$$\frac{1.1210 \times 0.5 \times 53.64}{1000} \text{ g}$$

ثم نحسب نسبة  $Na_2CO_3$  ( x ) في العينة :

$$x = \frac{a \times 100}{m} = \frac{1.1210 \times 0.5 \times 53.64 \times 100}{1000 \times 1.6168} = 98.58$$

## بند ٢٢ - تحليل مزيج من الكربونات وقاعدة قوية

يتم هذا التحليل بطريقتين :

### الطريقة الأولى

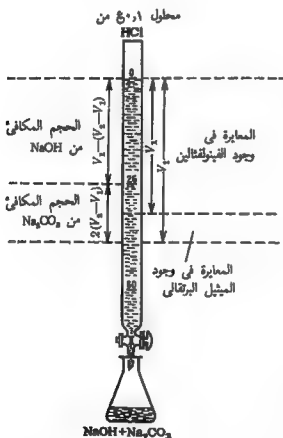
يمكن اعتبار التفاعل بين مزيج من  $NaOH$  و  $Na_2CO_3$  من جهة وحمض قوى من جهة أخرى ، عملية تجري على ثلاث مراحل :



وتساوى قيمة الـ pH عند انتهاء هذه المراحل بالترتيب ١١,٦ و ٨,٣١ و ٣,٨٤ .  
ويتغير لون الفينولفثالين عند  $pH = 8.31$  . أما لون الميثيل البرتقالى فيتغير عند  
 $pH = 3.84$  .

هذا ومن المتعذر تعيين نقطة التكافؤ الأولى (أى اللحظة التى تتم عندها معايرة  
القاعدة القوية كلها) . بيد أن هذا التعيين ليس ضروريا نظرا لأنه يكفى من أجل  
الحساب أن تعين بدقة النقطتان الأخريان . ولقد تم فى البند السابق اختيار الأدلة  
لتعيين هاتين النقطتين .

**طريقة العمل :** تجرى معايرة مزيج من قاعدة قوية والكربونات على النحو  
التالى :



شكل ٨١. غلط معايرة المحلول  
 $NaOH + Na_2CO_3$  بمحس الهيدروكلوريك فى  
وجود كل من الفينولفثالين والليثيل البرتقالى

تضاف إلى المزيج  
المدروس • نقاط من  
الفينولفثالين الذى يلون  
المحلول بلون قرمضى . يبرد  
المحلول فى ماء مثلج ثم يعاير  
بمحس الهيدروكلوريك إلى  
أن يزول لون المحلول تقريبا .  
ولا يجوز أثناء المعايرة أن  
يضاف الحمض بدفعات  
كبيرة وذلك لأن الكربونات  
فى هذه الحالة قد تعاير رأسا  
إلى  $H_2CO_3$  دون أن تتحول  
قبل ذلك إلى  $NaHCO_3$  .  
وبالإضافة إلى ذلك ، يجب  
تحريك المحلول طيلة الوقت  
بحركة دائرية وبهدوء كى لا  
يتمص  $NaOH$  ثانى أكسيد  
الكربون من الهواء .

يسجل في دفتر المخبر حجم الحمض المستهلك حتى لحظة زوال لون الفينولفثالين. وهذا الحجم يوافق كمية القاعدة المدروسة كلها ونصف كمية الكربونات أيضا (شكل ٨١). ولنفرض أن هذا الحجم  $V_1$  يساوى ٢٨,٠٠ ملل.

يضاف الميثيل البرتقالى بعد ذلك إلى المحلول المدروس ، فيتلون هذا الأخير بلون أصفر ثم تتابع المعايرة ، دون ملء السحاحة بالحمض من جديد ، حتى اللحظة التى يتحول عندها اللون الأصفر إلى لون برتقالى . وبعد ذلك يقرأ على السحاحة الحجم المستهلك فى هذه المرحلة .

لنفرض ، مثلا ، أن حجم الحمض المستهلك كله يساوى  $V_2 = 30 \text{ ml}$  . إذن ، فقد لزم لمعايرة القاعدة كلها ونصف كمية الكربونات حجم  $V_1$  من محلول HCl يساوى ٢٨ ملل ، بينما استهلك فى معايرة النصف الثانى المتبقى من الكربونات حجم يساوى :

$$V_2 - V_1 = 30 - 28 = 2 \text{ ml}$$

ينتج من ذلك أن معايرة NaOH فقط قد استهلكت حجما من محلول الحمض القياسى يساوى :

$$V_1 - (V_2 - V_1) = 28 - (30 - 28) = 26 \text{ ml}$$

فى حين استهلكت معايرة الكربونات

$$2(V_2 - V_1) = 2(30 - 28) = 4 \text{ ml}$$

ولما كان تركيز الحمض معلوما ، لذا يمكن بسهولة تعيين كمية كل مكون فى هذا المزيج .

عيب هذه الطريقة : لا يتسنى لنا الحصول بهذه الطريقة البسيطة والسهلة على نتائج دقيقة نظرا لأن تقدير  $V_1$  أمر صعب جدا هنا . كما أن لون الفينولفثالين لا يتغير رأسا فى هذه الظروف بل يتغير ببطء شديد . ولهذا يجرى عادة بهذه الطريقة التحليل الكيفى للمزيج فقط .

فمثلا ، عندما يلزم للمعايرة في وجود الفينولفثالين أكثر من نصف مجموع الحجم المستهلك من محلول الحمض أى  $\frac{1}{2} V_1 > \frac{1}{2} V_2$  يمكن القول عندئذ بأن الزبيج يتألف من قاعدة قوية مع الكربونات . فلو كانت المادة المدروسة مؤلفة من الكربونات فقط ، لكانت قيمة  $V_1$  مساوية  $V_2$  (وهنا يرمز  $V_2$  إلى الحجم الموافق للقراءة الثانية على السحاحة ، أى الحجم الموافق لتغير لون الميثيل البرتقالى ) .

حساب نتائج التحليل : لندرس فيما يلى مثالين حول كيفية حساب نتائج التحليل المعادة لخللاط مماثلة للخللاط السابقة :

مثال ١ . تم الحصول لدى تحليل هيدروكسيد الصوديوم التجارى بطريقة الوزنات المستقلة على المعطيات التالية : وزنة المينة ٠,٢٥٧٧ جرام ؛ الحجم المقروء على السحاحة أثناء المعايرة في وجود الفينولفثالين ٢٧,٤٥ ملل ؛ الحجم المقروء على السحاحة لدى إكمال المعايرة في وجود الميثيل البرتقالى ٢٩,٨٥ ملل ؛  $K_{HCl} = 1.0250$  بالنسبة إلى ٠,٢ ع . احسب نسبة كل من NaOH و  $Na_2CO_3$  في المينة .

إن نصف كمية  $Na_2CO_3$  الموجودة في الزبيج يكافىء

$$29.85 - 27.45 = 2.40 \text{ ml HCl}$$

إذن يساوى الحجم المكافىء من HCl لكمية NaOH الموجودة في الزبيج :

$$27.45 - 2.40 = 25.05 \text{ ml HCl}$$

أو بطريقة أخرى :

$$29.85 - 2.40 \times 2 = 29.85 - 4.80 = 25.05 \text{ ml HCl}$$

ويساوى الحجم الموافق من HCl لمجموع كمية  $Na_2CO_3$  :

$$2.40 \times 2 = 4.80 \text{ ml HCl}$$

فبحساب كل من كمية NaOH (بالجرامات )

$$\frac{1.0250 \times 0.2 \times E_{NaOH} \times 25.05}{1000} = \frac{1.0250 \times 0.2 \times 40.00 \times 25.05}{1000} = g$$

وكمية  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (بالجرامات) في العينة

$$\frac{1.0250 \times 0.2 \times E_{\text{Na}_2\text{CO}_3} \times 4.80}{1000} = \frac{1.0250 \times 0.2 \times 53 \times 4.80}{1000} = b$$

نجد نسبة هذين المكونين في العينة :

$$\% \text{NaOH} = \frac{1.0250 \times 0.2 \times 40.0 \times 25.05 \times 100}{1000 \times 0.2577} = 79.71$$

$$\% \text{Na}_2\text{CO}_3 = \frac{1.0250 \times 0.2 \times 53 \times 4.80 \times 100}{1000 \times 0.2577} = 20.24$$

وهناك طريقة أخرى لحساب هذه النسبة تلخص في إيجاد  $T_{\text{HCl/NaOH}}$  ثم ضرب هذه القيمة في حجم محلول HCl المكافئ لكمية NaOH وكذلك إيجاد  $T_{\text{HCl/Na}_2\text{CO}_3}$  وضرب قيمته في حجم محلول HCl المكافئ لكمية  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . ونحصل في نهاية هاتين الطريقتين على علاقة حسابية واحدة (إذا لم تجر العمليات الحسابية الوسطية).

مثال ٢ . عند تحليل الصودا الكاوية التجارية بطريقة الماصة تؤخذ وزنة قدرها ٢,٥٧٧٠ جرام ، وتذاب بالماء في دورق حجمي سعته ٢٠٠ ملل . ولدى معايرة ٢٠ ملل من هذا المحلول في وجود الفينولفثالين تبين أن الحجم المستهلك من محلول HCl يساوى ٢٧,٤٥ ملل ، وقد لزم لإكمال المعايرة في وجود الميثيل البرتقالى ٢٩,٨٥ ملل من محلول HCl . احسب نسبة كل من NaOH و  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  في العينة ، إذا كان  $K_{\text{HCl}}$  يساوى ١,٠٢٥٠ بالنسبة إلى ٠,٢ ع .

يساوى الحجم المستهلك من HCl والمكافئ لنصف كمية  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  :

$$29.85 - 27.45 = 2.40 \text{ ml}$$

أما الحجم المكافئ لكمية NaOH فيساوى :

$$27.45 - 2.40 = 25.05 \text{ ml}$$

إذن يساوى الحجم المكافئ لمجموع كمية الكربونات الموجودة في الدورق :

$$2.40 \times 2 = 4.8 \text{ ml HCl}$$

ومنه :

$$\% \text{NaOH} = \frac{25.05 \times 1.0250 \times 0.2 \times 40.00 \times 200 \times 100}{20 \times 1000 \times 2.5770} = 79.71$$

$$\% \text{Na}_2\text{CO}_3 = \frac{4.80 \times 1.0250 \times 0.2 \times 53 \times 200 \times 100}{20 \times 1000 \times 2.5770} = 20.24$$



وبما أن الوزن المأخوذة أثناء التحليل بطريقة الماصة أكبر بعشر مرات منها في الحالة الأولى وأن عشر هذه الوزن قد استهلك في المعايرة ، لذا فإن جميع الأعداد والنتائج تبقى ، بعد الاختصار ، كما هي عليه أثناء التحليل بطريقة الوزنات المنفصلة .

يتبين من المثالين المذكورين أعلاه أنه كلما ازداد الفرق بين الحجمين المستهلكين من الحمض أثناء معايرة محلول قلوى في وجود الفينولفثالين والميثيل البرتقالى ، كانت كمية الكربونات الموجودة في العينة أكبر ، وبالعكس . ولهذا ، عندما لا تحتوى عينة  $\text{NaOH}$  على أية شوائب من الكربونات نحصل أثناء المعايرة في وجود الفينولفثالين والميثيل البرتقالى على نتائج واحدة . وهذا ما تم توضيحه أعلاه .

وأخيرا يعزى الاختلاف البسيط بين نتائج المعايرات أثناء تعيين عيار المعادلة القلوية في وجود أدلة مختلفة إلى وجود شوائب من الكربونات في المادة القلوية .

### الطريقة الثانية

نحصل بمعايرة حجم معلوم من المحلول الحاوى على  $\text{NaOH}$  و  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  في وجود الميثيل البرتقالى على حجم الحمض  $V_1$  المكافىء لمجموع كميتى  $\text{NaOH}$  و  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  . وعندما يؤخذ حجم من المحلول المدروس يعادل الحجم  $V_1$  ، وبالعلاج بمحلول كلوريد الباريوم تترسب عندئذ كل الكربونات  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  :



ولا يبقى في المحلول سوى المادة القلوية . فيمعايرة هذه المادة في وجود الفينولفثالين نحصل على حجم حمض الميديروكلوريك (  $V_2$  ) المكافىء لما فقط . ويساوى الفرق بين هذين الحجمين (  $V_1 - V_2$  ) حجم  $\text{HCl}$  المكافىء لـ  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  .

**طريقة العمل :** يتم التقدير على النحو التالى :

١ - تذاب وزنة من العينة (ت حسب قيمتها على أساس المادة القلوية فقط ) بالماء في دورق حجمى على أن تتخذ التدابير المألوفة لمنع امتصاص  $\text{CO}_2$  من الهواء .

٢- يؤخذ بالماصة حجم معين من المحلول (٢٠ - ٢٥ ملل) ويعاير في وجود الميثيل البرتقال . بحسب الحجم  $V_1$  .

٣- تنقل بالماصة إلى دورق آخر عينة ثانية من المحلول المدروس ويضاف إليها ٧- ٨ ملل من محلول  $\text{BaCl}_2$  ذى التركيز ٠,١ ع ٨ و ١٠ نقاط من الفينولفثالين . ثم يعاير المحلول رأسا دون ترشيحه . بحسب  $V_2$  وهو حجم محلول  $\text{HCl}$  المكافىء لـ  $\text{NaOH}$  فقط .

٤- بحسب حجم محلول  $\text{HCl}$  المكافىء لـ  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (٧) :

$$V = V_1 - V_2$$

وبناء على المعطيات الحاصلة تحسب نتيجة التحليل كما في المثال السابق .

### بند ٢٣ - تحليل مزيج من الكربونات والبيكربونات

عند تعادل مزيج من الكربونات والبيكربونات يمرى أولا التفاعل



ثم يتبعه التفاعل التالى :



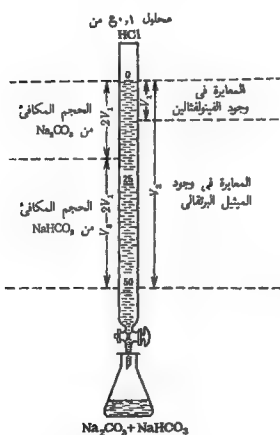
أى أن البيكربونات تتحول إلى حمض الكربونيك .

يصبح pH المحلول بعد انتهاء التفاعل الأول مساويا ٨,٣١ (يجرى المحلول في هذه اللحظة  $\text{NaHCO}_3$  فقط) . وعندئذ يكون نصف كمية الحمض المكافئة لمجموع كمية  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  قد استهلك فقط . ومن الممكن عمليا تعيين هذه النقطة بإجراء المعايرة في وجود الفينولفثالين .

ولدى انتهاء التفاعل الثانى تتحول البيكربونات إلى  $\text{H}_2\text{CO}_3$  . ويصبح pH المحلول مساويا ٣,٨٤ ، وهذا ما يؤكد تغير لون الميثيل البرتقال . ففى هذه

اللحظة تكون  $\text{NaHCO}_3$  كلها ، سواء المتكونة من  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ، أو الموجودة سابقا في المزيج قد تعاييرت تماما . وهذا يعنى أن حجم الحمض المستهلك في إكمال معايرة المحلول في وجود الميثيل البرتقالى يكافئ النصف الثانى من كمية الكربونات وكمية البيكربونات كلها .

**طريقة العمل :** تذاب الوزن بالماء إما في دورق حجمى أو في دورق المعايرة ، ويعاير حجم معين منها أو كلها بالحمض . تجرى المعايرة أولا في وجود الفينولفثالين حتى يزول لونه تقريبا . فيكون عندئذ الحجم المستهلك (  $V_1$  ) من الحمض مكافئا لنصف كمية  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  .



شكل ٨٧ . غطط معايرة المخاريط  $\text{NaHCO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$  بمحضر الهيدروكلوريك في وجود كل من الفينولفثالين والميثيل البرتقالى

يضاف بعدئذ الميثيل البرتقالى وتتابع معايرة المحلول حتى ظهور لون برتقالى . فيبدل الحجم الثانى (  $V_2$  ) على حجم الحمض المكافئ لمجموع كميتى الكربونات والبيكربونات ( شكل ٨٢ ) . ولتعيين الحجم المكافئ للكربونات فقط يضاعف الحجم  $V_2$  . أما الحجم المكافئ للبيكربونات ، فيساوى عندئذ  $V_2 - 2V_1$  .

إن هذه الطريقة ليست دقيقة جدًا ، وهى تستخدم غالبًا من أجل

التقدير الكيفي لتركيب المزيج . وإذا استهلك المعايير في وجود الفينولفثالين أقل من نصف الحجم الكلي للحمض المستهلك أثناء المعايرة في وجود الميثيل البرتقالي ، دل ذلك على أن العينة المدروسة تحوي مزيجاً من الكربونات والبيكربونات .

حساب نتيجة التقدير : مثال ١ . أذيت وزنة قدرها ٠,٢٥٤١ جرام من بيكربونات الصوديوم التجارية في حجم غير محدد من الماء ثم عيرت بمحلول من  $\text{HCl}$  ( $T_{\text{HCl}} = 0.003742$ ). ويساوى الحجم المقروء على السحاحة لحظة زوال لون الفينولفثالين ٢,٢٨ ملل ، وهو يساوى ٣١,٤٥ ملل عند ظهور اللون البرتقالي للميثيل البرتقالي . أحسب نسبة كل من  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  و  $\text{NaHCO}_3$  في العينة .

يساوى حجم  $\text{HCl}$  المكافىء للكربونات

$$2.28 \times 2 = 4.56 \text{ ml HCl}$$

أما الحجم المكافىء للبيكربونات ، فيساوى

$$31.45 - 4.56 = 26.89 \text{ ml HCl}$$

لنحسب الآن  $T_{\text{HCl}/\text{Na}_2\text{CO}_3}$  :

$$\frac{E_{\text{HCl}} - E_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{T_{\text{HCl}} - T_{\text{HCl}/\text{Na}_2\text{CO}_3}} = \frac{0.003742 \cdot E_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{E_{\text{HCl}}} = a \text{ g/l}$$

ونعين نسبة  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  في العينة :

$$\% \text{Na}_2\text{CO}_3 = \frac{a \times 4.56 \times 100}{m} = \frac{0.003742 \times 53 \times 4.56 \times 100}{36.46 \times 0.2541} = 9.76$$

وبعد ذلك نحسب  $T_{\text{HCl}/\text{NaHCO}_3}$  :

$$\frac{E_{\text{HCl}} - E_{\text{NaHCO}_3}}{T_{\text{HCl}} - T_{\text{HCl}/\text{NaHCO}_3}} = \frac{0.003742 \times E_{\text{NaHCO}_3}}{E_{\text{HCl}}} = b \text{ g/l}$$

فكون نسبة  $\text{NaHCO}_3$  في العينة :

$$\% \text{NaHCO}_3 = \frac{b \times 26.89 \times 100}{m} = \frac{0.003742 \times 84.01 \times 26.89 \times 100}{36.46 \times 0.2541} = 91.24$$

هذا وتعزى النسبة الفائضة ١٪ من مجموع النسبتين إلى عدم دقة هذه الطريقة .

مثال ٢ . أذيت بالماء وزنة قدرها ٤,٦٣١٨ جرام من عينة من صودا الخبيز (بيكربونات الصودا) في دورق حجمي سعته ٥٠٠ ملل وتم إكمال حجم المحلول حتى علامة التدرج . ولقد لزم لمعايرة ٢٥ ملل من هذا المحلول في وجود كل من الفينولفثالين والميثيل البرتقال على التوالي ١,١٥ ملل و ٢٩,٣٠ ملل من محلول  $\text{HCl}$  القياسي الذي يساوى معامل تصحيحه  $K = ٠,٩٨٧٥$  بالنسبة إلى ١,٠ ع . احسب نسبة كل من  $\text{NaHCO}_3$  و  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  في العينة .

تساوى الكمية المكافئة للكاربونات من محلول  $\text{HCl}$  :

$$1.15 \times 2 = 2.30 \text{ ml HCl}$$

أما الكمية المكافئة للبيكربونات فتساوى :

$$29.30 - 2.30 = 27.00 \text{ ml HCl}$$

وتساوى نسبة المكونين في المزيج :

$$\% \text{Na}_2\text{CO}_3 = \frac{0.9875 \times 0.1 \times 2.30 \times 53 \times 500 \times 100}{25 \times 1000 \times 4.6318} = 5.19$$

$$\% \text{NaHCO}_3 = \frac{0.9875 \times 0.1 \times 27.00 \times 84.01 \times 500 \times 100}{25 \times 1000 \times 4.6318} = 96.72$$

هذا ويدرج في الجدول ٦ التقدير الكيفي لمكونات المحاليل القلوية وذلك حسب نتائج معايرتها في وجود دليلين .

التقدير الكيفي لمكونات المحاليل القلوية حسب نتائج معايرتها في وجود دليلين °

المحاليل	النسبة بين $V_1$ و $V_2$	ملاحظات
$\text{NaHCO}_3$	—	المحلول عديم اللون تقريباً في وجود الفينولفثالين
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	$V_1 = \frac{1}{2}V_2$	
$\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3$	$V_1 > \frac{1}{2}V_2$	
$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$	$V_1 < \frac{1}{2}V_2$	تغطي المايعة في وجود الدليلين نتيجة واحدة
$\text{NaOH}$	$V_1 = V_2$	

° يرمز  $V_1$  إلى حجم الحمض المستهلك أثناء المايعة في وجود الفينولفثالين بينما يرمز  $V_2$  إلى حجم الحمض المستهلك أثناء المايعة في وجود الليثيل الريفثالين.

## طرائق الترسيب وتكوين المعقدات

### أ- أسس طرائق الترسيب

#### بند ١ - تصنيف طرائق الترسيب

تعرف طرائق الترسيب بأنها طرائق في التحليل الحجمي تقوم على التفاعلات التي يرافقها تشكل راسب ما .

ويرافق بتشكيل الراسب عدد كبير من التفاعلات الكيميائية يستخدم القليل منها فقط في القياسات التحليلية الحجمية . أما الشرط الضروري لتطبيق مثل هذه التفاعلات في القياسات الحجمية فهو ، كما في حالة الطرائق الحجمية التحليلية الأخرى ، إمكانية التحديد الدقيق للحظة انتهاء التفاعل ، أى نقطة التكافؤ ، وهذا يعنى ، في حالتنا هذه ، اللحظة التي يتوقف عندها تشكل الراسب بعد إضافة المحلول القياسي إلى المادة المدروسة .

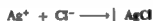
ويحذر التنويه بأن طرائق الترسيب كانت معروفة قبل جميع الطرائق التحليلية الحجمية الأخرى . ففي مطلع القرن الماضي استخدم غي لوساك لأول مرة في القياسات الكمية التفاعل بين الأيونات  $Ag^+$  و  $Cl^-$  والذي يؤدي إلى تشكل الراسب  $AgCl$  . ويتم هذا القياس بإضافة محلول من  $AgNO_3$  تدريجياً إلى المحلول الحاوي على الأيونات  $Cl^-$  . ولا تضاف دفعة جديدة من محلول  $AgNO_3$  إلا بعد أن يرقد تماماً الراسب المتكون من جراء إضافة الدفعات السابقة من هذا المحلول . هذا وتعتبر المعايرة منتهية عندما لا يتكون راسب من  $AgCl$  لدى إضافة نقاط جديدة من  $AgNO_3$  .

وهذه الطريقة ، التي سميت بطريقة غي لوساك نادراً ما تطبق عملياً لأنه تتوفر

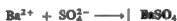
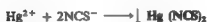
الآن طرائق أخرى أكثر تطورا ، تستخدم في تعيين نقطة التكافؤ (في وجود الأدلة) .

وبالرغم من الأسلوب البدائي نوعا ما المتبع في هذه الطريقة ، إلا أنها تعطى ، لدى إتقانها جيدا ، نتائج دقيقة إلى حد كاف . ففي بعض التحاليل ، وبخاصة عند تقدير الفضة في السبائك ، يتيسر بالاعتماد على طريقة غي لوساك بلوغ دقة عالية جدا .

**التفاعلات الكيميائية في طرائق الترسيب :** لا تستخدم في طرائق الترسيب الحديثة من بين العدد الضخم من التفاعلات الكيميائية التي يرافقها تشكل الراسب سوى التفاعلات التالية :



( مع الأيونات  $\text{Br}^-$  أو  $\text{I}^-$  أيضا )



وبعض التفاعلات الأخرى .

وبالإضافة إلى القياسات المباشرة بطريقة الترسيب ، هناك أيضا قياسات غير مباشرة تلخص في ترسيب الأنيون المدروس (  $\text{CN}^-$  ،  $\text{AsO}_4^{3-}$  ،  $\text{CrO}_4^{2-}$  ،  $\text{PO}_4^{3-}$  ) وغيرها ) بكمية معينة من المحلول المعاير لمحلول الفضة ثم معايرة الفائض من هذا الأخير بمحلول الثيوسيانات . وبدلا من معايرة الفائض من الفضة ، يمكن أن يفصل بالترشيح راسب ملح الفضة المتكون ثم يذاب هذا الراسب في الحمض وتعاير الأيونات  $\text{Ag}^+$  في المحلول الناتج .



تنسب إلى طرائق الترسيب أيضا القياسات المعتمدة على التفاعلات التي يرافقها تشكل أيونات معقدة ، مثال ذلك :



أو تشكل مركبات غير متفككة عمليا :



وبناء على اسم الأيون المستخدم في الترسيب تقسم عمليات المعايرة في طرائق الترسيب إلى المعايرة بالفضة والمعايرة بالثيوسينات والمعايرة بالزنابقوز والزنبيق ... الخ .

## ب- المعايرة بالفضة

### بند ٢ - معلومات عامة

ذوبانية الرواسب : تقوم طريقة المعايرة بالفضة على التفاعل التالي :



حيث ترمز  $\text{Hal}^-$  إلى الأيون  $\text{Cl}^-$  أو  $\text{Br}^-$  أو  $\text{I}^-$  .

تعتبر هالوجينيدات الفضة رواسب غير ذوابة عمليا . فأقلها ذوبانية  $\text{AgI}$  بينما يعتبر  $\text{AgCl}$  أكثرها ذوبانية .

إن هذه الرواسب ضعيفة الذوبان ولكن لا يجوز مع ذلك إهمال التباين في ذوبانيتها . فنرى مثلا بعد الانتهاء من إضافة المحلول المرسل أنه تبقى في المحلول كمية من الأيون  $\text{Cl}^-$  غير المترسب أكبر بكثير من كمية الأيون  $\text{I}^-$  .

تأثير طبيعة الراسب على دقة النتيجة : ينخفض تركيز الأيونات  $\text{Cl}^-$  أثناء معايرة  $\text{NaCl}$  بمحلول  $\text{AgNO}_3$  . وعند نقطة التكافؤ يكون ورق المعايرة حاويا فقط

على الراسب وعلول مشبع من  $AgCl$  يكون فيه  $[Ag^+] = [Cl^-]$  . فإذا أضفنا بعد بلوغ نقطة التكافؤ نقطة فائضة واحدة من محلول  $AgNO_3$  القياسي ، تكون في المحلول فائض من أيونات الفضة . وبعد ذلك يبدأ الراسب بامتزاز أيونات الفضة ذات الشحنة الموجبة حيث تكتسب جسيماته من جراء ذلك شحنة موجبة . وقد يسبب ذلك خطأ في نتائج القياس .

إذن ، تتغير شحنة جسيمات الراسب الغروانية في وجود كمية فائضة من الأيونات  $Ag^+$  . ويعتمد على هذه الظاهرة ، كما سنرى فيما بعد ، استخدام ما يسمى بالأدلة الامتزازية في طريقة الترسيب (انظر ص ٣٠٧) .

### بند ٣ - تعيين نقطة التكافؤ في طريقة الترسيب

**طريقة الصفاء :** عند معايرة محلول مخفف من الهالوجينيد (لا يتعدى تركيزه  $0.04\%$  ) بمحلول من  $AgNO_3$  تركيزه كالتركيز السابق يتكون أولا محلول غروي من  $AgHal$  .

وفي نقطة التكافؤ حيث تكون الأيونات  $Hal^-$  قد عويزت تماما ، تبدأ جسيمات الراسب ، التي فقدت شحنتها وأصبحت محايدة ، بالتضخم بسرعة متحدة مع بعضها البعض وترسب على شكل ندف تشبه اللبن الرائب . وعليه يدل صفاء المحلول على بلوغ نقطة التكافؤ . هذا ويبدأ التخثر عادة بعد أن يستهلك  $99\%$  من حجم المحلول القياسي من  $AgNO_3$  اللازم لبلوغ نقطة التكافؤ .

وعند تطبيق طريقة الصفاء يترك الراسب المتخثر ليستقر ، وبعد ذلك يضاف المحلول القياسي نقطة فنقطة على أن تنخفض محتويات الدورق جيدا كل مرة ثم يترك الراسب ليستقر من جديد . وتنتهي المعايرة عندما يصبح المحلول الكائن فوق الراسب صافيا تماما .

إن هذه الطريقة بسيطة ولكنها بطيئة نسبيا ، وبالرغم من ذلك فهي تعطي نتائج أفضل من غيرها عند تقدير الأيونات  $Br^-$  و  $I^-$  نظرا لأن  $AgBr$  و  $AgI$  أقل ذوبانية من  $AgCl$  .

**طريقة التعكر المتساوى :** يمكن تعيين لحظة بلوغ نقطة التكافؤ بطريقة أخرى .

ففي نهاية المعايرة حيث يبدأ الراسب بالرقود مريعا ويصبح المحلول فوقه أكثر صفاء ، تؤخذ نقطتان من المحلول المعايير وتوضع كل منهما على زجاجة ساعة ثم تضاف إلى إحدهما نقطة من محلول  $AgNO_3$  وإلى الأخرى نقطة من محلول يمتزى على الأيون المدروس . فإذا بقي في المحلول المدروس فائض من الأيونات  $Hal^-$  التي لم تتعاير بعد ، تعكرت النقطة التي يضاف إليها محلول  $AgNO_3$  ، بينما لن يطرأ أى تغيير على حالة النقطة التي أضيف إليها محلول ملح ذى أيون مماثل . وفي نقطة التكافؤ ، حيث تتحقق في المحلول العلاقة  $[Ag^+] = [Hal^-]$  ، يظهر عكر متساو في كلتا النقطتين ( الأولى مع محلول  $AgNO_3$  والثانية مع المحلول الحاوى على الأيون المدروس ) . وعندما يضاف إلى المحلول أثناء المعايرة فائض من  $AgNO_3$  ، تتمتع عندئذ النقطة التي سيضاف إليها الأيون المدروس . وفي هذه الطريقة يضع قسم من المحلول من جراء أخذ النقاط المذكورة ، ولهذا يجب أن يكون حجم المحلول المعايير كبيرا كى لا يؤثر أخذ بضعة نقاط منه على نتائج التقدير .

**طريقة مور :** يتم تعيين نقطة التكافؤ في الطرائق السابقة دون الاستعانة بالأدلة . ولهذا تسمى بطرائق الترسيب بدون دليل . وتعين نقطة التكافؤ أثناء المعايرة حسب طريقة مور بإضافة دليل ، هو محلول  $K_2CrO_4$  ، إلى المحلول المعايير . وهنا يؤدي التفاعل بين الأيونات  $CrO_4^{2-}$  والأيونات  $Ag^+$  .



إلى تشكل راسب من  $Ag_2CrO_4$  لونه أحمر طوى . ولما كان  $AgCl$  راسباً أبيض اللون وبقية هالوجينيدات الفضة رواسب ذات لون أصفر فاتح ، فإن تشكل  $Ag_2CrO_4$  يسبب تغيراً واضحاً في لون محتويات الدورق .

حساب تركيز الدليل . من المعلوم أن تشكل أى راسب يبدأ بعد أن يصبح حاصل ضرب تراكيز الأيونات المكونة له أكبر من حاصل الذوبان . فاعتاداً على هذا المبدأ يمكن بسهولة حساب تركيز  $CrO_4^{2-}$  اللازم كى يتكون الراسب  $Ag_2CrO_4$  فقط بعد أن تكون جميع الأيونات  $Cl^-$  قد تعايرت تماماً . وفيما يلى مثال تقريبى على هذا الحساب :

$$SP_{Ag_2CrO_4} = 2 \times 10^{-12}$$

إذن

$$[Ag^+]^2 [CrO_4^{2-}] = 2 \times 10^{-12}$$

ومنه

$$[CrO_4^{2-}] = \frac{2 \times 10^{-12}}{[Ag^+]^2} \quad (1)$$

ولكن سيوجد في دورق المعايرة عند نقطة التكافؤ محلول مشبع من  $AgCl$  يكون فيه

$$[Ag^+] = [Cl^-] = \sqrt{2 \times 10^{-10}} \quad (2)$$

نظراً لأن  $[Ag^+] = [Cl^-]$  و  $[Ag^+] [Cl^-] \approx 2 \times 10^{-10}$ .

فبإبدال  $[Ag^+]$  في المعادلة (1) بقيمتها من المعادلة (2) نحصل على :

$$[CrO_4^{2-}] = \frac{2 \times 10^{-12}}{(\sqrt{2 \times 10^{-10}})^2} = \frac{2 \times 10^{-12}}{2 \times 10^{-10}} = 10^{-2} = 0.01 \text{ mole/l}$$

إذن ، فعند معايرة الأيونات  $Cl^-$  بمحلول من نترات الفضة يجب أن يكون تركيز الكرومات في المحلول المعاير ٠,٠١ جزئى ، أى حوالى ٢ جم من  $K_2CrO_4$  في اللتر (الوزن الجزيئى لـ  $K_2CrO_4$  : ١٩٤,٢) وذلك كى يبدأ تشكل الراسب  $Ag_2CrO_4$  في اللحظة التى يصبح عندها  $[Cl^-]$  مساوياً  $10^{-10}$  مول/لتر (أى في نقطة التكافؤ). وبما أن حجم المحلول المعاير يصل عادة في نهاية المعايرة إلى حوالى ٥٠ ملل ، لذا يجب أن يحتوى على :

$$\frac{2 \times 50}{1000} = 0.1 \text{ g } K_2CrO_4$$

وعندما يكون الدليل محضراً على شكل محلول تركيزه ١٠٪ فإن الحجم اللازم منه على اعتبار أن كثافته قريبة من الواحد الصحيح يساوى :

$$\frac{100 - 10}{x - 0.1} \times x = \frac{100 \times 0.1}{10} = 1 \text{ ml}$$

وهذا يعنى أن الحجم النهائي من المحلول المعايير والبالغ ٥٠ ملل يتطلب ١ ملل من محلول  $K_2CrO_4$  ذى التركيز ١٠٪.

وبما أن الراسب  $Ag_2CrO_4$  يذوب جيداً في الأحماض ، لذا تجدر الإشارة هنا إلى أن جميع التقديرات المنفذة بهذه الطريقة يجب أن تتم إما في وسط محايد أو قلوى ضعيف وفي مجال ضيق من الـ pH يتراوح من ٧ إلى ١٠,٥ . فهذا الوضع يحد كثيراً من استعمال الطريقة المعنية في تقدير الكلوريدات والفضة على حد سواء . أما تقدير اليوديدات بهذه الطريقة فلا يعطى نتائج دقيقة أيضاً .

#### بند ٤ - تحضير المحلول القياسي من نترات الفضة

لا تكون نترات الفضة  $AgNO_3$  التجارية على درجة من النقاوة بحيث يمكن منها مباشرة تحضير محلول ذى عيار معين . ولهذا يحضر أولاً في زجاجة نقية محلول من  $AgNO_3$  ذو عيارية تقريبية ثم يعين عياره بواسطة محلول من كلوريد الصوديوم .

يفضل التعامل بمحاليل من  $AgNO_3$  تركيزها ٠,١ ع. وبالرغم من ذلك ، تستخدم غالباً ، بقصد التوفير ، محاليل منها تركيزها ٠,٥ ع. ويلزم لإجراء جميع التجارب التعليمية الخاصة بطريقة الترسيب ٠,٥ لتر من محلول  $AgNO_3$  . وعلى هذا الأساس تحسب وزن  $AgNO_3$  .

يتغير عيار محلول  $AgNO_3$  أثناء حفظه لفترة طويلة . وتؤثر عليه بنوع خاص الشوائب العضوية (ألياف ورق الترشيح والفلين والغبار وغيرها) . ويعجل الضوء اختزال الأيونات  $Ag^+$  ، لذا يجب حفظ المحلول في قوارير مصنوعة من زجاج عاتم أو في زجاجة عادية تلف عليها ورقة سوداء .

جميع نفايات الفضة وأملحها : الفضة فلز ثمين ، لذا يراعى أثناء تنفيذ الأعمال المخبرية المتضمنة استخدام فلز الفضة أو أملحها أن يجمع بقدر الإمكان كل النفايات الحاوية على الفضة . وعادة يستلم التلاميذ كمية معينة من ملح  $AgNO_3$  الجاف ، ويتعهدون ، بمحتملين مسؤولية ذلك ، بإعادة كمية موافقة من الراسب المغسول والمجفف والمؤلف من مخلوط  $AgCl$  و  $AgNCS$  وغيرها .

ولهذا الغرض يقوم التلاميذ بترشيح جميع المحاليل الناتجة من المعايرة وذلك خلال مرشح واحد ذى وزن معلوم وتجمع الرواسب على هذا المرشح .

تسكب المحاليل غير المستهلكة من  $AgNO_3$  ، وكذلك المحاليل التي شطفت بها السحاحة ، فى كأس زجاجى حيث ترسب الأيونات  $Ag^+$  بواسطة حمض الهيدروكلوريك ثم يرشح المحلول خلال المرشح السابق . يفحص الراشح للتأكد من تمام الترسيب وبعدها يطرح جانباً . أما إذا تعكر الراشح أثناء الفحص ، فإنه يترك حتى اليوم التالى . وعندئذ يذاب الراسب الذى علق على جدران الإناء فى عدة ميليلترات من محلول النشادر المركز ويضاف إليه حمض الهيدروكلوريك المخفف ( ١ : ١ ) ثم يرشح المحلول من جديد . ويستعمل للإسراع فى عملية الترشيح مرشح مسامى قطره ١٥٠ ملم ( ذو ثنيات عادة ) . وعند الانتهاء من العمل يغسل الراسب عدة مرات بالماء النقي ويغفف فى خزانة التجفيف ثم يوزن ويسلم إلى عضو المختبر .

ولا تتعدى النسبة الضائعة من الفضة أثناء جمع نفاياته بهذه الطريقة ٣ - ٢ % ، وهى نسبة مسموح بها .

**تحضير المحلول الأصيل من NaCl :** يستعمل NaCl النقي كيميائياً فى تحضير المحلول الأصيل الذى سيتمين بموجبه عيار المحلول القياسى من نترات الفضة . وتحفظ هذه المادة أحياناً فى علب غير مطلية بالبارافين أو قد تمر على حفظها فترة غير معلومة . فى هذه الحالة لا بد من تحميص المادة فى فرن كهربائى عند درجة تبلغ حوالى  $500^\circ C$  . ويتابع التحميص حتى انصهار المادة . وتسكب الكتلة المنصهرة على صفيحة من البورسلين نظيفة وجافة تماماً حيث تترك لتبرد قليلاً . تسحق هذه الكتلة ، وهى ما زالت دافئة نوعاً ما ، فى هاون من البورسلين ، وينقل المسحوق الناتج إلى زجاجة جافة مزودة بسدادة مسطرة جيداً .

تذاب الوزن من NaCl بالماء فى دورق حجمى على أن تراعى القواعد المألوفة فى مثل هذه الحالة . وتحسب وزنة NaCl انطلاقاً من تركيز المحلول المراد تعيينه  $(N_{NaCl} \approx N_{AgNO_3})$  وحجم المحلول المراد تحضيره .

تعيين عيار المحلول من  $AgNO_3$  : غالباً ما تملأ السحاحة أثناء المعايرة بالفضة

محلول  $\text{AgNO}_3$  ثم يعاير به محلول  $\text{NaCl}$  الموجود في الدورق . وهذا يعنى أن المعايرة تجري من  $\text{NaCl}$  إلى  $\text{AgNO}_3$  . ينقل بالماصة إلى كل دورق من دوارق المعايرة ٢٠ أو ٢٥ ملل من محلول  $\text{NaCl}$  المحضر ويضاف إليها ١ ملل من محلول  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  ذي التركيز ١٠٪ . أما «الشاهد» ، فيحضر من المحلول المستخدم في شطف السحاحة . ولهذا الغرض ينقل المحلول ( ٢ - ٣ ملل عادة ) إلى دورق المعايرة حيث يضاف إليه ٢٠ - ٢٥ ملل من محلول  $\text{NaCl}$  و ١ ملل من محلول الدليل . فيتلون المزيج عندئذ بلون يوافق لون المحلول الذى لم تكتمل معايرته .

تنتهى المعايرة في اللحظة التي يبدأ بها لون المحلول المعاير بالاختلاف عن لون «الشاهد» .

إن الراسب  $\text{AgCl}$  المتكون أثناء المعايرة يتفكك بسرعة في الضوء ويتلون عندئذ بلون بنفسجى فاتح . ولهذا لا يجوز إجراء المعايرة في ضوء الشمس الساطع . كما أن المعايرة مساء تحت الضوء الكهربائى العادى الذى يصعب فيه تمييز اللون الأصفر لا تعطى هي الأخرى نتائج جيدة . وأفضل وسيلة هنا هي أن تجري المعايرة في غرفة نيرة بعيداً عن النافذة وأن تكون الإضاءة مساء بمصابيح النيون .

تضاف النقاط الأخيرة من محلول  $\text{AgNO}_3$  ببطء شديد مع تحريك الراسب تحريكاً جيداً . وتنتهى المعايرة عندما يبدأ لون المحلول والراسب في دورق المعايرة بالاختلاف عن لون «الشاهد» .

تكرر المعايرة ٣ - ٤ مرات ثم تحسب عيارية محلول  $\text{AgNO}_3$  وعياره ، كما هو الحال عند تعيين عيار المحاليل الأخرى .

**الأدلة الامتزازية :** يمكن أن تتعين نقطة التكافؤ أثناء المعايرة بطريقة الترسيب ، بواسطة ما يسمى بالأدلة الامتزازية .

وتجرى عملية معايرة الكلوريد (أو الهالوجينيدات الأخرى) بنترات الفضة في وجود دليل امتزازى على النحو التالى :

قبل بلوغ نقطة التكافؤ يوجد في المحلول فائض من الأيونات  $\text{Cl}^-$  وتمتد جسيمات الراسب  $\text{AgCl}$  الغروية هذه الأيونات ، فتكتسب عندئذ شحنة موجبة . وعند نقطة التكافؤ حيث  $[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-]$  ، أى ليس هناك فائض من هذه الأيونات أو تلك ،

تكون جسيمات الراسب عابدة . وما أن يضاف فائض قليل من نترات الفضة وتصبح الأيونات  $Ag^+$  هي الغالبة في المحلول ، حتى تمتزج جسيمات الراسب هذه الأيونات وتصبح مشحونة بشحنة موجبة . إذن ، ففي هذه الحالة تتغير شحنة جسيمات الراسب الغروية بالقرب من نقطة التكافؤ ، وذلك عند وجود فائض قليل من الأيونات  $Ag^+$  :

$\boxed{AgCl} \quad Cl^-$	$\boxed{AgCl}$	$\boxed{AgCl} \quad Ag^+$
قبل نقطة التكافؤ	نقطة التكافؤ	بعد نقطة التكافؤ
$[Cl^-] > [Ag^+]$	$[Cl^-] = [Ag^+]$	$[Cl^-] < [Ag^+]$
جسيمات الراسب مشحونة بشحنة سالبة	جسيمات الراسب لا تملك شحنة	جسيمات الراسب مشحونة بشحنة موجبة

تجذب أيونات  $Ag^+$  الممتزة على سطح جسيمات  $AgCl$  الغروية أنيونات الدليل العضوي (كالفلورسين fluorescein مثلاً) إلى هذا السطح فينتجم عن ذلك تغير اللون .

تغير الأدلة الامتزازية اللون ليس في المحلول وإنما على سطح الراسب المتكون . إذن ، فإن أيونات الدليل الممتزة هي ، في الحقيقة ، أدلة للكشف عن الأيونات  $Ag^+$  الممتزة على سطح الجسيمات الغروية هالوجينيدات الفضة .

يستخدم كدليل امتزازي كل من الفلورسين وثنائي كلور الفلورسين ورباعي بروم الفلورسين (الأيوسين) . فهذه المواد تتفكك في المحلول نظراً لكونها أحماضاً ضعيفة . ويكون لون الفلورسين في المحلول أخضر مصفراً ، وهو يلون جسيمات الراسب بالقرب من نقطة التكافؤ بلون أحمر . ويعطى الأيوسين في المحلول لوناً وردياً ، بينما يلون جسيمات الراسب بلون أحمر بنفسجي .

يستخدم عادة الفلورسين أو ثنائي كلور الفلورسين كدليل امتزازي في تقدير الكلوريدات . ويفضل عند تحليل البروميدات واليوديدات والثيوسيانات استعمال الأيوسين الذي لا يميز استخدامه في معايرة الكلوريدات لأن جسيمات  $AgCl$  تتغير بشدة لدرجة أن احمرار الراسب يتم قبل بلوغ نقطة التكافؤ بكثير .



**تقدير الكلور بالمعايرة بالفضة (اختبار عيار محلول  $AgNO_3$ ) :** يحرك جيدًا محلول كلوريد الصوديوم المخضر في دورق حجمي ، وتؤخذ منه بالماصة حجوم معينة تنقل إلى دوارق المعايرة حيث يعاير كلوريد الصوديوم بمحلول  $AgNO_3$  القياسي ، وتطبق عندئذ الشروط نفسها المثبتة لدى تعيين العيار . ويقدر استنادًا إلى النتائج الحاصلة عدد جرامات الكلور الموجودة في المحلول . ويتم الحساب بالطريقة العادية .

**تقدير البروميد في وجود الأيوسين بطريقة المعايرة بالفضة :** نستعرض كمثال على استخدام الأدلة الامتزازية عملية تقدير البروميدات في وجود الأيوسين ، وهي عملية سهلة التنفيذ .

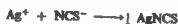
توضع وزنة من البروميد تبلغ حوالي ٠,١ جم في دورق المعايرة وتذاب بأقل كمية ممكنة من الماء ، ثم يضاف إليها ٨ - ١٢ نقطة من محلول الأيوسين . يعاير المزيج بمحلول من  $AgNO_3$  تركيزه ٠,٠٥ ع . ويلاحظ بالقرب من نقطة التكافؤ أن  $AgBr$  الغروي يترسب على شكل ندف بيضاء يتحول لونها عند نقطة التكافؤ إلى لون وردي . أما تعيين نقطة التكافؤ في حالة الحجم الكبير للمحلول المعيار (والتركيز الضئيل للأيون  $Ag^+$ ) فيكون أصعب منه في الحالة السابقة .

وأخيرًا ، يحضر الدليل في محلول كحولي (نسبة ٦٠٪) على أن يكون تركيزه ٠,١٪.

## جـ - المعايرة بالثيوسيانات (طريقة فولهارد)

**بند ٥ - معلومات عامة . تحضير المحلول القياسي**

إن التفاعل الأسامي في طريقة المعايرة بالثيوسيانات هو التفاعل بين الأيونات  $Ag^+$  والأيونات  $NCS^-$  :



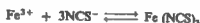
ينتج من هذا التفاعل ثيوسيانات الفضة ، وهو راسب أبيض لا يذوب عمليا

في الماء والأحماض ، وحاصل إذابته SP أقل منه عند كلوريد الفضة :

$$SP_{AgCl} = 1.7 \times 10^{-10} \text{ بينما } SP_{AgNCS} = 1 \times 10^{-12}$$

تعتبر طريقة المعايرة بالثيوسيانات أفضل بكثير من المعايرة بالفضة وذلك لعدم ذوبانية الراسب AgNCS في الأحماض . وتتجلى أهمية هذه المزية بنوع خاص عند تحليل السبائك الفضية التي تضطر أثناء التحليل إلى إذابتها في الأحماض المركزة .

**الدليل :** تستعمل أيونات الحديدك كدليل في هذه الطريقة . فهي تعطى بتفاعلها مع فائض من الأيونات  $NCS^-$  ثيوسيانات الحديد الذي يلون المحلول بلون أحمر دموي :



وأفضل دليل هنا هوشب (alum) الحديد الأمونيوم  $Fe_2(SO_4)_3 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 24H_2O$  فهو أقل أملاح الحديدك تعرضا للحلماة .

تؤدي حلماة أملاح الحديد إلى تشكل أملاح الحديد القاعدية التي تكون محلولاً غروباً أحمر اللون مما يقلل من حدة تغير لون الدليل . وتتحرر الأيونات  $H^+$  أثناء الحلماة ، فيصبح وسط المحلول عندئذ حمضياً . إذن ، فلإزالة توازن هذا التفاعل في الاتجاه العكسي يجب تخميض محلول ملح الحديد جيداً . وعليه يجب عند تخميض الدليل أن يرشح المحلول المائي المشبع من شب الحديد الأمونيوم ذي التركيز ٤٠٪ خلال مرشح مسامي ثم يضاف إلى الراشح العكر حمض النتريك المركز وتستمر إضافة الحمض حتى يتوقف صفاء المحلول من جراء ذلك .

ولا يجوز إضافة فائض كبير من حمض النتريك وذلك لأن هذا الحمض يعتبر مؤكسداً قوياً في المحاليل المركزة .

**تخميض المحلول القياسي :** يستخدم عادة محلول ثيوسيانات الأمونيوم  $NH_4NCS$  كمحلول قياسي في طريقة المعايرة بالثيوسيانات . وتكون هذه المادة نقية إلى حد كافٍ إلا أنها على درجة عالية من الاستطابية بحيث لا يمكن أن يحضر منها مباشرة محلول ذو تركيز دقيق . ولهذا يحضر أولاً محلول ذو تركيز قريب من التركيز المطلوب ثم يعين عياره بواسطة محلول  $AgNO_3$  .

يتم التفاعل بين ثيوسيانات الأمونيوم ونترات الفضة حسب المعادلة التالية :



يستج من ذلك أن مكافئ الثيوسيانات يساوى وزنها الجزيئى :  $E_{\text{NH}_4\text{NCS}} = 76.12$ .  
وتحسب اعتمادا على هذه القيمة الوزنة التقريبية من الثيوسيانات اللازمة لتحضير  
المحلول القياسي . وبالنظر إلى قلة التجارب التى يستخدم فيها هذا المحلول ، فإن  
حجمه يمكن ألا يتجاوز ٥٠٠ - ٧٥٠ ملل .

إن محلول الثيوسيانات ثابت تماما ولا يتغير عياره أثناء حفظه فترة طويلة .  
ولتعيين عيار محلول الثيوسيانات يستخدم محلول محضر ومعاير سلفا من نترات  
الفضة . ينقل محلول  $\text{AgNO}_3$  بالماصة إلى دورق المعايرة حيث يعاير بمحلول  
الثيوسيانات فى وجود شب الحديد الأمونيومى ( ١ ملل من المحلول ) . هذا ويجب  
ألا تجري المعايرة بسرعة كبيرة .

وفى بداية المعايرة يظهر فى ذلك المكان من المحلول المدرس الذى تساقط فيه  
نقاط محلول الثيوسيانات لون أحمر غامق يزول بعد خض المحلول . ويختفى هذا  
اللون تدريجيا عند متابعة إضافة الثيوسيانات . وأخيرا يتلون المحلول كله بعد الخض  
بلون برتقالى مصفر . وبعدئذ ينتظر حوالى دقيقة واحدة تضاف بعدها نقطة أخرى  
من محلول الثيوسيانات فيتلون المحلول كله من جراء ذلك بلون بنى محمر لا يزول .  
تهى المعايرة عند هذا الحد ويقرأ الحجم المستهلك فى السحاحة ثم تحسب النتائج  
بالطريقة العادية .

#### بند ٦ - تقدير أيونات الكلوريد بطريقة المعايرة بالثيوسيانات

عندما تستخدم طريقة المعايرة بالفضة لتقدير الكلور (المعايرة المباشرة بمحلول  
نترات الفضة) يجب أن يكون وسط المحلول المدرس محايدا . وبما أن هذا الشرط  
لا يتحقق دوما لذا يلجأ غالبا إلى طريقة المعايرة بالثيوسيانات لتقدير الكلور  
مستخدمين عندئذ أسلوب المعايرة العكسية . ففى هذه الحالة ترسب أولا الأيونات

$Cl^-$  بحجم معين من محلول نترات الفضة القياسي ثم يعاير الفائض من النترات بمحلول الثيوسيانات وأخيرا تحسب كمية  $AgNO_3$  التي تفاعلت مع الأيونات  $Cl^-$ .

**حساب الوزنة :** تحسب أولا قيمة وزنة الكلوريد المدروس (عينات مختلفة من الكلوريدات التجارية للبتاسيوم والصوديوم والأمونيوم أو مخاليط من هذه الكلوريدات) التي يجب أخذها كي نحصل بعد إذابتها على محلول ذي عيارية تماثل تقريبا عيارية كل من المحلول القياسي لنترات الفضة وثيوسيانات الأمونيوم . ويتم حساب الوزنة انطلاقا من الصيغة الكيميائية للمكون الأساسي في العينة أو اعتمادا على نسبة الكلور التقريبية المعلومة في العينة . هذا ويفضل أن يكون حجم الدورق المستخدم لهذا الغرض كبيرا ( ٥٠٠ أو ١٠٠٠ ملل ) .

#### المعايرة دون فصل الراسب $AgCl$

يحرك المحلول جيدا وينقل منه بالماصة ٢٥ ملل إلى دورق المعايرة أو إلى كأس سعته لا تقل عن ٢٥٠ ملل . ويضاف بماصة ثانية إلى هذا الحجم المأخوذ من المحلول المدروس ٥٠ ملل من المحلول القياسي لنترات الفضة .

وإذا كان حجم الماصة البالغ ٥٠ ملل غير معين بدقة ، كان من الأفضل أخذ محلول  $AgNO_3$  على دفتين مستخدمين لهذا الغرض ماصة حجمها معين بدقة وبلغ ٢٥ ملل .

يتكون من جراء إضافة نترات الفضة إلى محلول الكلوريد المدروس راسب أبيض من كلوريد الفضة . ويبقى هذا الراسب فترة طويلة في حالة غروية مما يؤدي إلى ارتكاب أخطاء فادحة أثناء المعايرة . ولهذا يضاف إلى المحلول ، بغية تخثير الراسب  $AgCl$  ، ١٠ ملل من محلول  $HNO_3$  تركيزه حوالي ٦ ع . فيجتمع الراسب عندئذ بسرعة في قعر الدورق . وبعد ذلك يضاف إلى الدورق ١٠٠ ملل من الماء المقطر ، ثم ١ ملل من محلول الدليل ، وتبدأ المعايرة بمحلول ثيوسيانات الأمونيوم .

يجب تحريك المحلول أثناء المعايرة حركة دائرية فقط وبحذر شديد كي لا ينتشر الراسب  $AgCl$  من جديد في السائل ويعكره . وتنتهي المعايرة عندما يتلون المحلول المعابر كله بلون أحمر لا يزول بعد خضه بحذر خفيل دقيقة واحدة . وبعد ذلك

يقرأ الحجم المستهلك في السحاحة ويشرح في عملية الحساب .

**تفاعل الراسب  $\text{AgCl}$  مع الثيوسيانات :** عندما يخض المحلول الأحمر الذي تمت معايرته بحيث ينتشر فيه الراسب ويعكسه ، فإن اللون الأحمر يزول تدريجيا ولا يظهر من جديد إلا بعد إضافة نقطة أخرى من محلول الثيوسيانات . ويزول اللون مرة أخرى عند خض المحلول والراسب خضيا شديدا . وهذا يدل على أن الراسب  $\text{AgCl}$  يتفاعل مع  $\text{NH}_4\text{NCS}$



أو بصورة أدق :



وتعزى هذه الظاهرة إلى التباين في ذوبانية كل من الراسبين  $\text{AgCl}$  و  $\text{AgNCS}$  .  
فثيوسيانات الفضة ( $\text{SP}_{\text{AgNCS}} = 10^{-12}$ ) أقل ذوبانية من كلوريد الفضة ( $\text{SP}_{\text{AgCl}} = 1.7 \times 10^{-10}$ ) ، ولهذا يتزاح التوازن من اليسار إلى اليمين .

**حساب نتيجة التقدير :** مثال . لثمين نسبة  $\text{KCl}$  في كلوريد البوتاسيوم التجاري ، أخذت وزنة منه قدرها ١,٥١٨٦ جم وأذيت بالماء في دورق حجمي سعته ٢٥٠ ملل ثم كمل حجم المحلول حتى علامة التدرج . عولج ٢٥ ملل من هذا المحلول بـ ٥٠ ملل من محلول  $\text{AgNO}_3$  الذي يساوى معامل تصحيحه ٠,٩٨٤٠ بالنسبة إلى ١٠٠ ع . ولقد لزم لمعايرة الفائض من نترات الفضة ٢٦,٧٠ ملل من محلول الثيوسيانات الذي يساوى معامل تصحيحه ١,٠٨٠ بالنسبة إلى ١٠٠ ع . احسب نسبة  $\text{KCl}$  في هذه المادة .

يكون حساب نتائج التحليل المنفذة بطريقة المعايرة العكسية عند معرفة حجمي المحلولين القياسيين أسرع وأسهل فإذا جعل تركيز كل من المحلولين مساويا ع ١ وذلك بضرب حجميهما وعياريهما كما في التنايب التالي :

$$\frac{50.00}{V_1} = \frac{1}{0.9840 \times 0.1} , \quad \frac{26.70}{V_2} = \frac{1}{1.0800 \times 0.1}$$

حيث  $V_1$  و  $V_2$  بالترتيب حجما محلولين من  $\text{AgNO}_3$  و  $\text{NH}_4\text{NCS}$  يساوى تركيز كل منهما ١ ع تماما .

ومن هنا

$$V_1 = 50.00 \times 0.9840 \times 0.1 = 4.920 \text{ ml}$$

$$V_2 = 26.70 \times 1.0800 \times 0.1 = 2.883 \text{ ml}$$

و

$$(V_1 - V_2) = 2.037 \text{ ml}$$

وتساوى نسبة  $\text{KCl}$  (x) في هذه المادة ( $E_{\text{KCl}} = 74.55$ ) :

$$x = \frac{2.037 \times 74.55 \times 250 \times 100}{25 \times 1000 \times 1.5186} = 100.0$$

إن تحول المحاليل القياسية إلى محاليل تركيزها ١ ع يظهر بوضوح أن حاصل ضرب حجم المحلول في عيارته ما هو إلا حجم محلول ذى تركيز يساوى تماما ١ ع ويمتوى على كمية من المادة تعادل تماما الكمية الموجودة في الحجم المستهلك من المحلول القياسى .

وبما أنه يوجد ٠,٠٠١ مكافئ جرامى (أى مكافئ مليجرامى واحد) في ١ ملل من محلول تركيزه ١ ع ، فإن حاصل ضرب حجم هذا المحلول في عيارته يدل على عدد المكافئات المليجرامية من المادة الموجود في الحجم المعنى من المحلول ذى العيارية المذكورة .

ويجب أن يترك حاصل ضرب حجم المحلول في عيارته مقدرا بأربعة أرقام معنوية دون الإلتزاع من أن الرقم الرابع يدل على أجزاء من ألف من المليلتر .

ومن الطيبى أنه عند إجراء مثل هذه الحسابات يمكن «تحويل» حجم المحاليل إلى أية عيارية نشاء ، ولكن تحويلها إلى ١ ع يفضل على غيره ، نظرا لأن أحد حدود التناسب يصبح في هذه الحالة مساويا الواحد الصحيح ، الأمر الذى يبسط عملية الحساب .

## بند ٧ - تقدير الفضة بطريقة المعايرة بالثيوسيانات

يقدر فلز الفضة عادة في سبائكها المختلفة مع النحاس . فإذا كانت كميته في هذه السبائك ليست قليلة جدا ، كان بالإمكان استخدام طريقة المعايرة المباشرة بمحلول ثيوسيانات الأمونيوم .

**طريقة العمل :** تؤخذ وزنة من السبيكة المسحوقة وتذاب في حمض النتريك (كثافته ١,٢ جم/سم<sup>٣</sup>) أثناء التسخين اللطيف في طبق تبخير (evaporating dish) من البورسلين . ويجب أن يغطي الطبق أثناء عملية الإذابة بزعجاجة ساعة وذلك لتفادي ترذد الحمض . ييخر المحلول الناتج على حمام مائي حتى الجفاف تقريبا ثم يجفف بالماء ، ويضاف إليه ٢ - ٣ ملل من حمض النتريك ذى التركيز ٦ ع ، و ١ ملل من الدليل ، وبعد ذلك يعاير في الطبق نفسه بمحلول ثيوسيانات الأمونيوم .

إن محاليل أملاح النحاس ملونة باللون الأزرق ، ولهذا يستعان بـ «الشاهد» بغية تعيين نقطة التكافؤ بدقة أكبر .

**معايرة «الشاهد» :** يسكب في طبق تبخير ثان محلول نترات النحاس المخفف بالماء حتى يصبح لونه مماثلا للون المحلول المدروس . وبعدئذ يحمض هذا المحلول قليلا بـ حمض النتريك ثم يجفف مرة أخرى بضعف حجمه من الماء وذلك لأن المحلول المدروس سيتخفف كذلك عند انتهاء المعايرة . وبعد ذلك تضاف إلى المحلول المخضر كمية من الدليل تعادل تماما الكمية المضافة منه إلى المحلول المدروس ، ثم يضاف محلول ثيوسيانات الأمونيوم القياسي من السحاحة حتى يتغير لون المحلول بوضوح ، فيشير الحجم المقروء على السحاحة إلى عدد المليلترات من محلول ثيوسيانات الأمونيوم اللازمة لتغير لون الدليل .

تجرى معايرة المحلول المدروس حتى ظهور لون مماثل تماما للون «الشاهد» ، ثم يطرح من حجم محلول ثيوسيانات الأمونيوم المستهلك في المعايرة حجمه المصروف على تغير لون «الشاهد» .

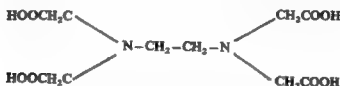
هذا ومن الممكن إجراء المعايرة في دورق ينقل إليه كل ما يحتويه طبق التبخير بعد إذابة وزنة السبيكة . أما «الشاهد» فيحضر في هذه الحالة في دورق أيضا .

## د- المعايرة بالمعقدات

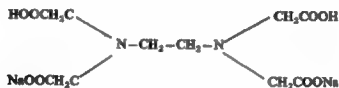
### بند ٨- أسس المعايرة بالمعقدات

بالإضافة إلى طرائق التحليل المذكورة أعلاه ، تستخدم على نطاق واسع في مخابر المصانع ومخابر الأبحاث العلمية طرائق المعايرة بالمعقدات وتقوم هذه الطرائق على استخدام تفاعلات ينجم عنها تشكل مركبات معقدة من الكاتيونات والمعقدات .

**تعريف المعقدات :** المعقدات هي مشتقات الأحماض أمينو بولى الكربونيك . وأكثرها استعمالا أثيلين ثنائى أمين رباعى حمض الخليك ( EDTA ) :



ويستخدم عمليا الملح الصوديومى الثنائى الاستبدال لهذا الحمض ، وهو يعرف في المراجع التحليلية تحت اسم المعقد III أو التريلون B . وتمثل صيغته البنوية على الشكل التالى :



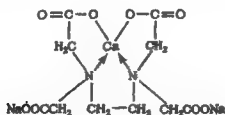
ويحتوى هذا المركب ، إلى جانب المجموعات الكربوكسيلية (COOH-) ، على النتروجين الأمينى N= أيضا . ولهذا فهو يعتبر فى آن واحد حمضا يستطيع إعطاء أملاح ذات كاتيونات مختلفة ، ومادة تستطيع تكوين المعقدات . ويتفاعل EDTA مع العديد من الكاتيونات مكونا ما يسمى بالأملاح المعقدة داخليا ، وهى أملاح ثابتة تذوب فى الماء ويشبه بنائها بناء الملح المعقد لثنائى ميثيل جليوكسيلات النيكل (راجع الجزء الأول «التحليل الكيفى» ، الباب الرابع ، بند ٢٩) .



تتكون الأملاح المعقدة داخليا مع EDTA إما من جراء إبدال ذرات الهيدروجين الفعالة في المجموعات الكربوكسيلية بأيونات الفلز المكون للمعقد والذي يتحد مع هذه المجموعات بواسطة التكافؤات الرئيسية ، أو من جراء التفاعل مع ذرات النتروجين القادرة على الارتباط مع الأيون المعنى للفلز المكون للمعقد وذلك بواسطة التكافؤ الثاني (التناسق) .

إن أكثر خواص المعقدات أهمية واستخداما في التحليل هي قدرتها على تكوين أملاح معقدة داخليا مع أيونات الفلزات القلوية الأرضية كالمغنسيوم والكالسيوم والباريوم التي من الصعب أو المستحيل ، كما هو معروف ، تحويلها إلى مركبات معقدة بوسائل أخرى .

ويمكن تمثيل بناء الملح المعقد داخليا للكالسيوم بالصيغة التالية :



حيث ترمز الخطوط إلى التكافؤات الرئيسية بينما يمثل السهمان التكافؤات الثانوية .

إن المعقدات المتكونة من اتحاد المعقدات مع غالبية كاتيونات الفلزات ثابتة جدا ولها  $pK$  (اللوغاريتم السالب ثابت عدم استقرار المعقد) تتراوح قيمته بين ٨ و ٢٦ (في حالة EDTA) مما يؤمن ارتباطا كليا للفلز مع المعقد .

المعايرة بواسطة المعقدات : تستغل خواص المعقدات المذكورة أعلاه من أجل معايرة العديد من الكاتيونات والأيونات حيث تطبق لهذا الغرض طريقتا المعايرة المباشرة والعكسية وغيرها .

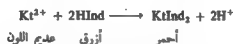
طريقة المعايرة المباشرة . تجري المعايرة بمحلول قياسي من EDTA عند قيمة معينة لـ  $pH$  . وتتم نقطة التكافؤ بواسطة أدلة كالمركسيد والكروم الحمضي الأسود والأزرق الأسود T وغيرها . وهذه الأدلة أصبحت عضوية تكون مع الكاتيونات مركبات معقدة ملونة (أدلة فلزية) .

يتفكك تدريجياً مثل هذا المركب المعقد الملون عند معايرته بالمعقد وذلك من جراء اتحاد الكاتيون مع المعقد وتكوين مركب جديد معقد داخلياً وأكثر ثباتاً . وعند نقطة التكافؤ يزول اللون الأولي للمركب المعقد المتكون من الدليل والكاتيون المدروس ويظهر اللون الخاص بالدليل الحر .

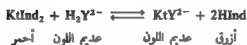
طريقة المعايرة العكسية . يضاف إلى المحلول المدروس حجم معلوم من المحلول القياسي لـ EDTA ثم يعاير الفائض منه بمحلول قياسي من ملح الزنك وذلك في وجود الدليل - الفلز الذي يتفاعل مع أيونات الزنك .

**أدلة المعايرة بالمعقدات** : تكون بعض الأصبغة العضوية مع كاتيونات الفلزات معقدات ملونة ذات  $pK$  أقل بكثير أى أنها أقل ثباتاً من المعقدات المتكونة مع المعقدات التي تحضر منها المحاليل القياسية في هذه الطريقة . وتستخدم مثل هذه المركبات الملونة التي تكون مع أيونات الفلزات المدروسة معقدات ضعيفة الثبات كأدلة في طريقة المعايرة بالمعقدات . ويختلف لون المركب المعقد للدليل عن لون الدليل الحر . ولهذا يتفكك المركب المعقد المؤلف من الدليل وكاتيون الفلز أثناء المعايرة ويصبح الدليل في حالة حرة . عندئذ يتغير لون المحلول المدروس ، ويكون التغير واضحاً على الأنحصر عند نقطة التكافؤ. ومن الممكن تمثيل هذا التحول على النحو التالي :

قبل المعايرة :



أثناء المعايرة وعند نقطة التكافؤ :



يستخدم كدليل في المعايرة بالمعقدات كل من الموركسيد والأريوكروم الأسود T (كروموجن خاص  $ETOO$ ) والكروم الحمضي الأزرق الغامق وغيرها .

الموركسيد  $\text{NH}_4(\text{C}_8\text{O}_6\text{H}_3\text{N}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$  : ملح أمونيومى الحمض البوربوريت  
(الحمض الأرجواني) . وهو مسحوق لونه أحمر غامق ، يذوب قليلا في الماء ، ويكون محلوله ذو التركيز ٠,٠٥٪ ملونا بلون أحمر بنفسجي . ويشكل الموركسيد مع كاتيونات العديد من الفلزات معقدات غير ثابتة لونها أحمر أو أصفر .

إن المحلول المائي للموركسيد غير ثابت ، ولهذا يحضر عمليا مخلوط جاف منه مع  $\text{NaCl}$  بنسبة ١ : ١٠٠ . فن هذا المخلوط تضاف إلى دورق المعايرة كمية قدرها ٢٠ - ٣٠ ملجم .

إن أنيون الموركسيد ملون بلون بنفسجي ، أما المعقد المؤلف منه ومن كاتيون الفلز ، فلونه أحمر .

الأريوكروم الأسود T : صبغة دى آزو ، تتمتع بخواص الدليل الحمضي القاعدي ، فلها نقطتا تحول الأولى عند  $\text{pH} = 6.3$  حيث يتحول اللون من أحمر باهت إلى أزرق والثانية عند  $\text{pH} = 11.5$  حيث ينقلب اللون الأزرق إلى برتقالي . أما الدليل نفسه ، فلون بلون أزرق ، بينما يكون معقده مع أيونات الفلز أحمر اللون . يذوب الأريوكروم الأسود T في الكحول ، إلا أن محاليله هذه غير ثابتة ، ولهذا يفضل استخدام مخلوط جاف منه مع  $\text{NaCl}$  يحضر بنسبة ١ : ٢٠٠ .

الكروم الحمضي الأزرق الغامق  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_9\text{N}_3\text{S}_2\text{Na}_3$  : صبغة عضوية . وهو  
يشبه من حيث الخواص ولون المعقدات الأريوكروم الأسود T ، إلا أنه أكثر حساسية . يذوب جيدا في الكحول وبشكل محدود في الماء . ومحاليله ثابتة مما يسمح باستخدامها في العمل المخبري دون اللجوء إلى المخاليط الجافة .

مزايا طريقة المعايرة بالمعقدات : لقد اتسعت إمكانيات التحليل الكيميائي بوجه عام والتحليل الحجمي بوجه خاص بعد إدخال المعقدات في العمل التحليلي .

وكما أشرنا آنفاً ، فإن طرائق التحليل الحجمي تتميز ببساطتها وسرعتها ، الأمر الذي يلعب دوراً أساسياً أثناء العمل في المخابر الصناعية . ولكن قبل إدخال المعقدات كان بالإمكان تقدير عدد محدود فقط من الفلزات بطرائق التحليل الحجمي ، بينما تساعد المعقدات على تقدير كل الفلزات تقريباً بالطرائق الحجمية .

قال EDTA وحده يشكل معقدات مع ٤٤ كاتيونات لا تتعين من بينها عادة بهذه الطريقة فقط  $Ag^+$  و  $Hg^{2+}$  و  $Ba^{2+}$  وكاتيونات الفلزات القلوية (أما الزئبق فيمكن أن يقدر بطريقة المعايرة العكسية) .

وتتلخص المزية الرئيسية للمعقدات في أنها تتيح في عدد من الحالات إمكانية معايرة الكاتيونات في وجود كاتيونات أخرى دون اللجوء إلى فصلها مسبقاً عن بعضها البعض .

والمعقدات ، باعتبارها أحماضاً أو أملاحاً لهذه الأحماض ، تتفاعل مع الكاتيونات ، بغض النظر عن درجة أكسديتها ، مكونة أيونات الهيدروجين . مثال ذلك :



ولهذا يمكن إجراء المعايرة بالمعقدات حسب طريقة التبادل مستخدمين لهذا الغرض أداة حمضية - قاعدية .

يمكن بطريقة المعقدات تقدير ليس فقط الكاتيونات وإنما الأنيونات أيضاً . فنقول ، يمكن أن يرسب أيون الفوسفات في المحلول المدروس بواسطة ملح المغنسيوم ثم يفصل الراسب ويذاب . وبعدئذ يعاير للمغنسيوم في المحلول الناتج بمحلول قياسي من المعقد .

وبالرغم من الطابع العام لطريقة المعقدات ، إلا أنها تتميز بعدد من الخصائص التقنية ، التي لا يمكن إتقانها إلا بعد تمرين متواصل دؤوب . ومن الأفضل أن يتم تعيين عيار المحاليل القياسية في هذه الطريقة بواسطة مركبات نقية كيميائياً من المادة المدروسة أو بواسطة عينات قياسية ذات تركيب معلوم بدقة وغريب من تركيب المادة المدروسة . وفي بعض الحالات يستحسن ، بعد إجراء التحليل الأول ، أن تخضّر عينة قياسية من مواد نقية كيميائياً تضاف إليها بعض الشوائب المرافقة عادة لها ثم يعين بواسطة هذه العينة عيار المحلول القياسي للمعقدات . مع التقيد تقيداً تاماً بتطابق الشروط أثناء العمل .

تشرط طريقة المعقدات وجوب توفر نقاوة عالية في الكواشف المستخدمة والماء الذي يفضل أن يكون مقطراً مرتين في جهاز من الزجاج المقاوم للمواد الكيميائية .

تعدى فوائد الخواص التحليلية للمعقدات مجال استخدامها في التحليل الحجمي . فهي تسهل إجراء العديد من التقديرات في التحليل الوزني أيضاً نظراً لأنها تستطيع ربط الأيونات المعيقة للعمل في معقدات لا تتفكك عملياً ، فتوفر على المحلل الكيميائي عملية فصل هذه الأيونات بالتريسيب .

وفي ختام هذا العرض حول الخواص التحليلية للمعقدات تجدر الإشارة إلى أن هذه المعقدات تستخدم أيضاً في طرائق التحليل الكيميائية الفيزيائية كالطريقة الضوئية والبوتشيومترية والبولاروجرافية وغيرها .

#### بند ٩ - تحضير المحلول القياسي من EDTA وتعيين عياره

EDTA مسحوق من بلورات صغيرة أبيض اللون ، يذوب جيداً في الماء . صيغته الكيميائية هي  $\text{Na}_2\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_8\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ووزنه الجزيئي ٣٧٢,٢٥ ويساوي وزنه المكافئ  $372,24 : 2 = 186,12$  . وهو يفقد ماء التبلور بعد تجفيفه حتى ثبات كتلته في خزانة التجفيف عند الدرجة  $120 - 140^\circ\text{C}$  .

الوزن الجزيئي لـ  $\text{Na}_2\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_8\text{N}_2$  : ٣٣٦,٢٢ والوزن المكافئ :  $336,21 : 2 = 168,10$  .

إن التركيب الكيميائي لهذه المادة اللامائية ثابت إلى حد كاف ، وهو يصلح لتحضير محلول قياسي عن طريق إذابة وزنة دقيقة منه . وتستخدم كربونات الكالسيوم أو كبريتات المغنسيوم أو أكسيد الزنك أو فلز الزنك لتعيين عيار EDTA بشرط أن تكون جميعها نقية كيميائياً . وأحياناً يعين عيار محلول EDTA بواسطة عينات نقية كيميائياً من المادة المدروسة وفي وجود دليل واحد .

محلول EDTA : تحسب وزنة EDTA اللازمة لتحضير الحجم المطلوب (١٠٠٠ ملل عادة) من محلول تركيزه ٠,١ أو ٠,٠٥ ع ، وتوزن بدقة تصل إلى ٠,١ جم ثم تذاب في ٥٠٠ ملل من ماء مقطر مرتين . يرشح المحلول في دورق حجمي سعته ١ لتر ثم يخفف بماء مقطر مرتين حتى علامة التدرج ويخض المحلول جيداً .

**تعيين عيار EDTA :** تؤخذ وزنة من  $ZnO$  النقي كيميائياً ، أو فلز الزنك النقي كيميائياً ، محسوبة على أساس ٢٥٠ ملل من المحلول وتذاب في دورق حجمي بـ ١٠٠٠ مليلترات من حمض الهيدروكلوريك أو الكبريتيك النقي كيميائياً ثم يكمل الحجم بماء مقطر مرتين حتى علامة التدرج ويحرك المزيج جيداً . ينقل إلى دورق مخروطي حجم معين من المحلول المخضر حيث يعادل بمحلول النشادر ثم يضاف إليه ١٠ - ٢٥ ملل من المحلول النشادرى المنظم ويخفف بماء مقطر مرتين حتى الحجم ١٠٠ ملل . يعاير EDTA ببطء في وجود دليل مناسب (الأريوكروم الأسود T مثلاً) حتى يتحول اللون من أحمر إلى أزرق .

يعين عيار محلول الـ EDTA بفيكسانال ملح المغنسيوم أيضاً (محلول من كبريتات المغنسيوم تركيزه ٠,٠١ أو ٠,٠٥ غ / . وبناء على النتائج التى تعطيا ثلاث معايرات متطابقة ، يحسب كل من T و N و K لمحلول EDTA .

#### بند ١٠ - تقدير أيونات المغنسيوم في محلول الاختبار

( اختبار عيار محلول EDTA )

يتم هذا التقدير بعد الانتهاء من العمل السابق مباشرة وتستخدم فيه المحاليل السابقة مع التقيد التام بالشروط الواردة آتئذ . ولتسهيل تعيين نقطة التكافؤ يضاف إلى أحد المحاليل ، التى تمت معايرتها أثناء تعيين عيار محلول EDTA ، قليل من ملح المغنسيوم ويستخدم المحلول الناتج «كشاهد» . تنهى المعايرة عندما يصبح لون المحلول المدروس مختلفاً عن لون «الشاهد» . وفى حال عدم التأكد من ذلك ، يسجل الحجم المقروء على السحاحة ثم تضاف نقطتان إلى المحلول ، فإذا لم يتغير لونه بعد ذلك وجب اعتماد الحجم الأولى فى عملية الحساب .

#### بند ١١ - تقدير الزنك فى مادة تجارية

تؤخذ وزنة من عينة كبريتات الزنك التجارية (أو أى ملح آخر للزنك) ثم يكمل الحجم بالماء المقطر حتى علامة التدرج . وتجرى عملية الإذابة فى كأس

أو طبق من البورسلين عندما يستخدم حمض ما كمدب . يعادل المحلول الناتج بمحلول النشادر ثم ينقل بأكمله إلى دورق حجمي حيث يكلل الحجم حتى علامة التدرج .

تجرى المعايرة كما هو مبين أعلاه .

وتكون النتائج أفضل من غيرها عندما يستخدم في المعايرة محلول قياسي من EDTA تم تعيين عياره بواسطة فلز الزنك (المنقى خصيصاً لأغراض التحليل) . وبالرغم من أن النشادر يكون مع الزنك معقداً من النشادرات ، إلا أن هذا لن يؤثر على دقة التقدير ، نظراً لأن  $pK$  النشادرات يساوى ١٠,٦ في حين أن  $pK$  المعقد المتكون من EDTA يساوى ١٦,٥ وهذا يعنى أن الزنك يتعابر بأكمله أثناء المعايرة بـ EDTA .

#### بند ١٢ - تقدير القساوة الكلية للماء (عسر الماء hardness of water)

يكون الماء الصناعى (المستخدم فى المصانع) قاسياً (عسراً) عندما يحتوى على بيكربونات (تتفكك أثناء الغليان) وكربونات الكالسيوم والمغنسيوم وبعض الأملاح الأخرى لذين الفلزين . ويميز بين نوعين من القساوة : القساوة المؤقتة ، وسببها وجود البيكربونات . والقساوة الدائمة وتعود إلى وجود الكربونات. ويطلق اسم القساوة الكلية على مجموع كمية الأملاح المنحلة فى الماء . ويعبر عن قساوة الماء بالمكافئ المليجرامى/لتر.

ويتلخص تقدير قساوة الماء بواسطة المعقدات فى معايرة أملاح  $Ca^{2+}$  و  $Mg^{2+}$  بمحلول قياسي من الـ EDTA لا يجوز أن يتعدى تركيزه ٠,٠٥ ع .

**طريقة العمل :** تؤخذ من أجل المعايرة كميات مختلفة من الماء المراد تقدير قساوته . فعندما تكون القساوة قليلة (أقل من ٥ مكافئ مليجرامى/لتر) يؤخذ ١٠٠ ملل من الماء . ويؤخذ ٢٥ - ٥٠ ملل عندما تكون القساوة متوسطة (من ٥ إلى ٢٠ مكافئ مليجرامى/لتر) و ١٠ ملل عند كون القساوة عالية (أكثر من ٢٠ مكافئ مليجرامى/لتر) .

ينقل الحجم اللازم من عينة الماء إلى دورق للمعايرة سعته ٢٥٠ ملل ويضاف إليه ٥ ملل من المحلول المنظم وكمية من الدليل تعادل الكمية المستخدمة لدى تعيين العيار. يكلل الحجم بالماء المقطر حتى يصبح الحجم الكلي مساوياً ١٠٠ ملل. يسخن المحلول ويعاير ببطء بمحلول قياسي من EDTA مع استخدام محلول الشاهد للمقارنة.

وعندما تكون العينة خالية تماماً من أملاح المغنسيوم (وهذا ما يصادف في حالات نادرة) فإن تغير لون الدليل لن يكون واضحاً. عندئذ ينفذ العمل كله في وجود الموركسيد. ومن الممكن إجراء المعايرة في وجود الأريوكروم الأسود T بشرط أن تضاف إلى المحلول المدرس كمية قليلة ومعلومة بدقة من ملح المغنسيوم. وتؤخذ هذه الكمية بعين الاعتبار أثناء حساب نتيجة التقدير بالطريقة العادية.

هذا وتحسب عيارية أملاح القساوة في المحلول المدرس (بالمكافئ الجرامى/لتر) ( $N_1$ ) من العلاقة التالية :

$$N_1 = \frac{VN}{V_1}$$

حيث  $N$  و  $V$  عيارية (مكافئ جرامى/لتر) وحجم (ملل) المحلول القياسي من EDTA ،

$V_1$  - حجم العينة المدروسة مقدراً بالمليتر .

وأخيراً تحول العيارية الناتجة ، أى عدد المكافئات الجرامية/لتر ، إلى مكافئ مليجرامى/لتر ، وذلك بضرب قيمة العيارية في ١٠٠٠ .



## الباب السادس

# الطرائق الفيزيائية والكيميائية الفيزيائية المستخدمة في التحليل الكمي

كما ذكرنا آنفا (راجع الجزء الأول «التحليل الكيفي» ، الباب العاشر) تستخدم على نطاق واسع في مجالات العلم والصناعة والتكنيك طرائق تحليل فيزيائية وكيميائية فيزيائية (آلية) . وتعطى هذه الطرائق في حال جمعها مع طرائق التحليل الكيميائية نتائج أكثر دقة وحساسية وانتقائية . وتزداد حساسية طرائق التحليل الكيميائية والآلية أكثر فأكثر عندما يتم مسبقا تركيز المواد المدروسة فيها . وتمتثل هذه الطرائق الجديدة في التحليل مكانة خاصة عند دراسة المواد ذات النقاوة العالية (في مجال الطاقة الذرية وصناعة الأجهزة الإلكترونية وأشباه الموصلات واللازرو وفي صناعة أنواع خاصة من السبائك وإنتاج الكواشف النقية كيميائيا وغيرها) .

وتزداد مكانة هذه الطرائق نظرا لأن الخطط المهادقة إلى مكتنة وأتمتة مجمل العمليات الصناعية لا يمكن تحقيقها دون إيجاد نظام مناسب للمراقبة الأوتوماتية على جميع مراحل العمليات التكنولوجية بشرط أن تستخدم في هذا النظام الآلات الحاسبة الإلكترونية .

وبما أن قضايا التحليل الكيميائي تحمل سواء بالطرائق الفيزيائية والكيميائية الفيزيائية أو الكيميائية البحتة ، لذا يفرد باب خاص لهذه الطرائق في الكيمياء التحليلية .

وسنكتفي في هذا الباب بعرض معلومات عامة حول بعض طرائق التحليل الكيميائية الفيزيائية . فهناك كتب خاصة تتضمن دراسة مفصلة لهذه الطرائق .

## أ - تصنيف طرائق التحليل الفيزيائية

### والكيميائية الفيزيائية

#### بند ١ - خصائص طرائق التحليل الفيزيائية والكيميائية الفيزيائية

تتيح الطريقتان الوزنية والحجمية في التحليل الكيميائي إمكانية تعيين التركيب الكمي لمختلف المواد . بيد أن التعيين بهاتين الطريقتين يلاق أحيانا صعوبات كبيرة تنشأ بصورة أساسية في الحالات التي يتطلب فيها التحليل فصل المكون المدروس مسبقا من الشوائب أو المكونات الأخرى الموجودة معه أو عندما تحتوي المادة المدروسة على آثار فقط من المكون المراد تعيينه . ويصعب كثيرا فصل المواد كل على حدة من المخاليط المعقدة جدا أو المخاليط التي تتمتع بمكوناتها بمواضع متشابهة . وفي بعض الحالات تكون كمية المكون المراد تعيينه ضئيلة جدا في المادة المدروسة لدرجة أن فصله منها بالطرائق الكيميائية أمر مستحيل عمليا .

ومن عيوب طرائق التحليل الكيميائية كون حساسيتها قليلة ، بالرغم من أن دقة القياس فيها كبيرة نسبيا .

وأخيرا ، فإن التحليل بالطرائق الحجمية وبالطريقة الكيميائية الوزنية خاصة يستغرق ، بوجه عام ، وقتا طويلا ، علما بأن سرعة إجراء التحليل تلعب في أغلب الأحيان دورا حاسما في المجالات الصناعية .

تتميز طرائق التحليل الفيزيائية والكيميائية الفيزيائية بانتقائية كبيرة وحساسية عالية وسرعة في تنفيذ القياسات التحليلية . فالتحليل بهذه الطرائق لا يستغرق سوى دقائق معدودات .

لا يجوز الخلط بين التحليل الكيميائي الفيزيائي حسب طريقة ن . كورناكوف وطرائق التحليل الكمي الفيزيائية والكيميائية الفيزيائية القائمة على التغيرات التي تطرأ على الخواص الفيزيائية للجسملة المدروسة من جراء تفاعلات كيميائية معينة . ويعتمد على التحليل الكيميائي الفيزيائي في دراسة الخواص الفيزيائية للجمل المختلفة تبعا لتركيبها .

تقسم طرائق التحليل الفيزيائية والكيميائية الفيزيائية إلى المجموعات التالية :

- ١ - طرائق التحليل الكيميائية الكهربائية ، وتعتمد على الخواص الكيميائية الكهربائية للمواد المدروسة .
- ٢ - طرائق التحليل الطيفي ، وتعتمد على الخواص الضوئية للمركبات المدروسة .
- ٣ - طرائق التحليل الكروماتوجرافية ، وتقوم على استخدام ظواهر الامتزاز الانتقائي .
- ٤ - طرائق التحليل الإشعاعية ، وتقوم على قياس إشعاع العنصر المعنى .
- ٥ - طرائق التحليل الطيفي الكتلي وتعتمد على قياس كتل الذرات والجزيئات والشقوق المتأينة .

## بند ٢ - طرائق التحليل الكيميائية الكهربائية

تنسب إلى مجموعة طرائق التحليل الكيميائية الكهربائية :

- ١ - طريقة التحليل الوزني الكهربائي ( electrogravimetric analysis )
- ٢ - طريقة التحليل التوصيلي ( conductometric analysis )
- ٣ - طريقة التحليل الجهدية (البوتنشيومترية) ( potentiometric analysis )
- ٤ - طريقة التحليل القطبية (البولاروجرافية) ( polarographic analysis ) وغيرها .

إن الطريقة الأولى من بين هذه الطرائق طريقة وزنية . أما الطرائق الأخرى (من الثانية حتى الرابعة) فهي طرائق حجمية .

## طريقة التحليل الوزني الكهربائي

**وصف الطريقة :** تقوم طريقة التحليل الكهربائي الوزني على القياس الدقيق لكتلة المادة المراد تقديرها أو مكوناتها التي تنحدر في حالة نقيّة كيميائياً على الألكتروليتات المغمورين في المحلول المدروس وذلك عند مرور تيار كهربائي ثابت في هذا المحلول . وقد تنحدر الفلزات ( Cu مثلاً ) على الألكتروليتات (الأقطاب

الكهربائية) وقد تشكل عليها أكاسيد (مثلا  $PbO_2$ ) أو أملاح ضعيفة الذوبان ( $AgCl$  مثلا) .

يسمى تفكك المادة تحت تأثير التيار الكهربائي بالتحليل الكهربائي (electrolysis) . ففي عملية التحليل الكهربائي تتجه الأيونات المشحونة بشحنة موجبة (الكاتيونات) نحو الألكترود (القطب) السالب (الكاثود) حيث تأخذ منه الألكترونات وتنتقل إلى فلزات . وعندها تتحول أيونات الهيدروجين الموجودة في المحلول إلى هيدروجين حر . أما الأيونات ذات الشحنة الموجبة (الأيونات) ، فتتجه نحو الألكترود الموجب (الأنود) حيث تتخلي له عن الألكترونات وتتأكسد . وعندها يتكون من أيونات الهيدروكسيل الموجودة في المحلول الأكسيجين الذي ينطلق على شكل غاز ، وتتجمع الأيونات  $H^+$  حول الأنود .

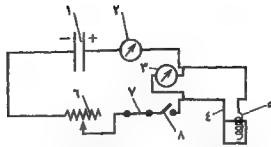
توزن المادة المتكونة أثناء التحليل الكهربائي (فلز ، أكسيد ، ملح) ثم تحسب ، بناء على الكتلة الناتجة ، كميتها في المحلول المدروس .

وهناك طريقتان في التحليل الكهربائي الوزني . ففي الطريقة الأولى الأكثر انتشارا ، والتي تسمى أصلا بالطريقة الكهربائية الوزنية ، يتم تمرير المواد على الألكترودات من جراء تيار ثابت يأتي من مصدر خارجي (كالمركم والمقوم وما شابه ذلك) . وفي الطريقة الثانية ينشأ التيار الثابت لدى غمس ما يسمى بالزدوجة الجلفانية في المحلول المدروس . وهنا لا تحتاج العملية إلى مصدر خارجي للتيار . وتسمى هذه الطريقة بطريقة التحليل الكهربائي الداخلي .

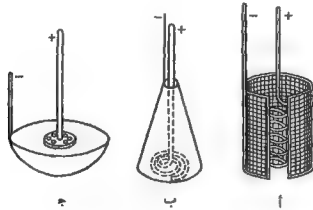
كما أن هناك طريقة في التحليل الكهربائي يستعمل فيها كاثود من الزئبق .

مزايا طريقة التحليل الكهربائي الوزني : تستخدم هذه الطريقة على نطاق واسع في المجالات التحليلية وبخاصة عند دراسة الفلزات اللاحديدية وسبائكها . وهي بسيطة جدا ومرنة ودقيقة إلى حد كاف . وتنفذ القياسات الكهربائية الوزنية بسرعة كبيرة نسبيا . أما الميزة الخاصة لهذه الطريقة ، فهي أنها لا تحتاج إلى إضافة مواد غريبة إلى المحلول المدروس ، كما هو الحال في التحليل الوزني العادي .

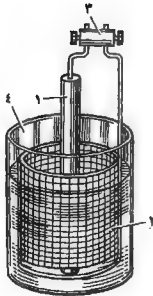
وبما أن كل عنصر يترسب ألكتروليتيا عند جهد معين يسمى بجهد التفكك ،



شكل ٨٣. مخطط جهاز التحليل الكهربائي : ١- مصدر التيار المستمر ، ٢- أمبير متر ، ٣- فولط متر ، ٤- كاثود ، ٥- أنود ، ٦- مقاومة متغيرة ، ٧- مفتاح ، ٨- مفتاح



شكل ٨٤. أنواع الإلكتروليت المستخدمة في التحليل الوزني الكهربائي : أ- كاثود شبكي وأنود لولبي ، ب- كاثود مخروطي وأنود لولبي ، ج- كاثود على شكل كأس وأنود على شكل قرص



شكل ٨٥. جهاز التحليل الكهربائي الداخلي :

١- أنود ، ٢- كاثود ، ٣- ماسك ، ٤- كأس

لذا يمكن فصل العديد من العناصر الكتروليتيا عن طريق اختيار جهد الكترولدى مناسب والتحكم به .

ففى ، مثلا ، عند إمرار تيار فى محلول من حمض النتريك أو حمض الكبريتيك يحتوى على أيونات من النحاس والكادميوم متساوية التركيز ، أن أيونات النحاس تختزل بسهولة أكثر ( $E_{Cu^{++}/Cu}^{\circ} = 0.3448 \text{ V}$ ) منها عند أيونات الكادميوم ( $E_{Cd^{++}/Cd}^{\circ} = -0.4020 \text{ V}$ ) . وإذا حافظنا أثناء التحليل الكهربائى على جهد ثابت للكاثود يساوى ٢ فلف عندئذ تساوى شدة التيار ٥,٥ أمبير ، فإن النحاس فقط هو الذى يتحرر الكتروليتيا بينما تبقى أيونات الكادميوم فى المحلول .

ويمكن ، باستخدام الترسب الكتروليتى ، عزل الشوائب الغريبة عن المكونات الرئيسية للمخلوط المدروس . ولا نحتاج أثناء التحليل الكهربائى إلى ترشيح الراسب المتكون .

ويمثل الشكل ٨٣ غطط جهاز التحليل الكهربائى .

**الأكترولودات :** تستخدم عادة الأكترولودات من البلاتين فى القياسات الوزنية الكهربائية . وفى أغلب الحالات تصنع الأكترولودات على شكل أسطوانات شبكية توضع داخل بعضها البعض . وأحيانا يستعمل كاثود شبكى وأنود لولبى الشكل ، كما تستعمل أنواع أخرى من الأكترولودات أيضا (شكل ٨٤) .

ولما كانت الأكترولودات البلاتينية غالية الثمن ، لذا يستعاض عنها أحيانا بالأكترولودات من التنجستن أو الفضة أو النيكل أو الجرافيت . كما تستخدم كاثودات من الفولاذ السبكى وأنودات من الرصاص أو الحديد أو النيكل .

**طريقة التحليل الكهربائى الداخلى :** تقوم طريقة التحليل الكهربائى الداخلى على استخدام تيار كهربائى ينشأ عندما يغمس فى المحلول المدروس أكترولودان (شكل ٨٥) يؤلفان خلية جلفانية كالزنك والبلاتين مثلا .

تألف الخلية الجلفانية من أكترودين مرتبطين بسلك معدنى ويمتلكان فى قيمة الجهد الأكترولودى القياسى لكل منهما . فكلما ازداد الفرق بين الجهدين الأكتروديين للفازين المكونين للخلية الجلفانية ، ازدادت القوة الدافعة الكهربائية للخلية المعنية .

يصنع الكاثود المستخدم في طريقة التحليل الكهربائي من فلز خاملي (لا يتفاعل مع المحلول المدروس) ذي جهد موجب كهربائيا. وغالبا ما يستخدم البلاتين لهذا الغرض. أما الأنود فيصنع من فلزات يكون جهدها في محلول المادة المدروسة أقل (أكثر سلبية) من جهد الفلز المراد تقديره. فمثلا ، تستخدم عند تقدير النحاس المزدوجة  $Zn | Pt$  نظرا لأن  $E_{Pb} > E_{Cu} > E_{Zn}$ .

ولقد اقترح تغيير التحليل الكهربائي الداخلى ليطلق على عمليات الترسيب الكهربائي التي لا تحدث من جراء تيار كهربائي خارجي ، وإنما تحدث على حساب القوة الدافعة الكهربائية التي تنشأ «داخل» الجملة نفسها.

فعندما تغمس في محلول ملح الفلز المدروس صفيحتان (الكتودان) إحداها من البلاتين والأخرى من فلز ما ذي كهربائية سلبية أكبر منها عند الفلز المدروس ، وتوصل هاتان الصفيحتان خارج المحلول بسلك معدني ناقل ، فإننا نلاحظ مرور تيار كهربائي في هذه السلسلة. عندئذ تنفرغ أيونات الفلز الموجودة في المحلول من شحنتها على الكاثود (البلاتين) مكونة راسبا من هذا الفلز. وتبدأ العملية بتحرر الفلز الذي يتجمع بين الفلزات الموجودة في المحلول بأكثر كهربائية موجبة.

وفي حال وجود كاتيونات لعدة فلزات في المحلول فإننا نستطيع ، باختيار أنودات مناسبة (من الألومنيوم أو الزنك أو الكادميوم أو الحديد أو الرصاص) ، أن نفصل تباعا كل فلز على حدة. تطبق طريقة التحليل الكهربائي الداخلى بصورة رئيسية في تحليل الفلزات اللاحديدية حيث يستعان بها غالبا من أجل تقدير الكميات الضئيلة من الشوائب الغريبة الموجودة في هذه الفلزات.

### طرائق التحليل الكيمائية الكهربائية الحجمية

**وصف طرائق التحليل الكيمائية الكهربائية الحجمية :** تقوم طرائق التحليل هذه على قياس حجم الكاشف ذي التركيز المعلوم واللازم للتفاعل مع الكمية المعنية من المادة المدروسة.

تجرى المعايرة هنا كالمعتاد أى بواسطة السحاحة. أما نقطة التكافؤ فلا تعين في هذه الطرائق بمراقبة تغير لون الأدلة وإنما تستخدم لهذا الغرض أجهزة بصرية

أوتوماتية أو نصف أوتوماتية تقاس بواسطتها الخواص الكيميائية الكهربائية للجملة المعنية (كالموصلية الكهربائية ، وجهد الألكترود المغمور في المحلول المدروس ، وكمية الكهرباء المستهلكة في التحليل الكهربائي لكمية معينة من المادة وغيرها) .

**طريقة التحليل التوصيلية :** تعتمد هذه الطريقة على قياس الموصلية الكهربائية للمحاليل والتي تتغير نتيجة التفاعلات الكيميائية .

تتعلق الموصلية الكهربائية للمحلول بكل من طبيعة الألكتروليت ودرجة حرارته وتركيز المادة المذابة . وتعزى الموصلية الكهربائية في المحاليل المخففة إلى حركة الكاتيونات والأيونات التي تختلف في حركتها .

تزداد الموصلية الكهربائية بارتفاع درجة الحرارة نظرا لزيادة حركية الأيونات عندئذ . وتتعلق الموصلية الكهربائية لمحلول الألكتروليت عند درجة حرارة معينة بتركيز هذا المحلول : فهي تزداد ، بوجه عام ، كلما ارتفع التركيز . إذن تعبر الموصلية الكهربائية للمحلول المعنى عن تركيز المادة المذابة ، وهي تتوقف على حركية الأيونات .

وفي أبسط حالات التقدير الكى التوصيل ، حيث يوجد في المحلول ألكتروليت واحد فقط ، يرسم مخطط بياني لعلاقة الموصلية الكهربائية لمحلول المادة المدروسة بتركيز هذا المحلول . فبعد تعيين الموصلية الكهربائية للمحلول المدروس ، نحصل من المخطط البياني على تركيز المادة المعنية .

وهكذا ، تتغير الموصلية الكهربائية لماء البارت baryta water تغيرا طرديا مع كمية  $Ba(OH)_2$  في المحلول . ويعبر عن هذه العلاقة بيانيا بخط مستقيم . فلهساب كمية  $Ba(OH)_2$  في ماء البارت المجهول التركيز يجب تعيين الموصلية الكهربائية لهذا الماء ثم نجد على منحنى المعايرة (calibration curve) تركيز  $Ba(OH)_2$  الموافق لقيمة هذه الموصلية . وإذا مررنا خلال محلول من  $Ba(OH)_2$  ذى موصلية كهربائية معلومة حجما معينا من غاز يحتوى على ثاني أكسيد الكربون ، فإن  $CO_2$  يتفاعل عندئذ مع  $Ba(OH)_2$  :

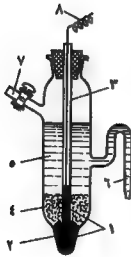




نقص كمية  $Ba(OH)_2$  في المحلول وتتنخفض الموصلية الكهربائية لماء الباريث أيضا . فإذا قسمنا الموصلية الكهربائية لماء الباريث بعد امتصاصه لـ  $CO_2$  استطعنا تعيين مقدار انخفاض تركيز  $Ba(OH)_2$  في المحلول . ومن الفرق بين تركيزي  $Ba(OH)_2$  في ماء الباريث نحسب بسهولة كمية  $CO_2$  المتصنعة وبالتالي كميته في الغاز المدروس . وهكذا تعين ، مثلا ، كمية  $CO_2$  في مزيج النتروجين والهيدروجين الذي يصل إلى أبراج تخليق النشادر .

وتتجلى أهمية قياس الموصلية الكهربائية بصورة خاصة في التحليل الحجمي عند تعيين نقطة التكافؤ أثناء المعايرة (راجع البند ٥) .

**طريقة التحليل الجهدية :** تقوم هذه الطريقة على قياس جهد الألكترود المغمور في المحلول . وتتعلق قيمة الجهد بتركيز الأيونات الموافقة في المحلول . فمثلا ، يتغير جهد الألكترود المصنوع من الفضة والمغمور في محلول ملح الفضة بتغير تركيز الأيونات  $Ag^+$  في المحلول . ولهذا فأننا نستطيع بعد قياس جهد الألكترود المغمور في محلول ملح ما ذى تركيز مجهول ، تعيين كمية الأيونات الموافقة في المحلول . ويسمى الألكترود الذى يستنتج من قيمة جهده تركيز الأيونات المدروسة في المحلول بالألكترود الدليلي .



شكل ٨٦ . الألكترود الكالومل :

- ١- زئبق ، ٢- سلك تلامس من البلاتين ، ٣- أنبوبة زجاجية ، ٤- معجون من الكالومل وبلورات  $KCl$  ، ٥- محلول مشبع من  $KCl$  ، ٦- مشعب ، ٧- أنبوب جانبي ، ٨- سلك نحاسي لوصل الألكترود بالشبكة الكهربائية

يعين جهد الألكترود الدليل بمقارنته بجهد ألكترود آخر اتفق على تسميته بالألكروود المقارنة ، الذى يجب أن يبقى جهده ثابتا عند تغير تركيز الأيونات المدروسة . هذا ويستخدم الألكروود الهيدروجينى القياسى (راجع الجزء الأول ، الباب الرابع ، بند ١٤) ، بمثابة ألكروود مقارنة .

وعمليا يستخدم الألكترود الكالوملى calomel electrode (شكل ٨٦) بدلا من الألكترود الهيدروجينى كألكترود مقارنة ذى جهد معلوم . أما جهد الألكترود الكالوملى الحاوى على محلول مشبع من KCl عند الدرجة ٢٠° م ، فيساوى ٠,٢٤٩٠ فلت .

**طريقة التحليل البولاروجرافية :** تستغل في هذه الطريقة ظاهرة الاستقطاب التركيزى التى تنشأ على ألكترود ذى سطح صغير وذلك عند مرور تيار كهربائى خلال محاليل الألكتروليتات . ويتم التحليل الكهربائى عندئذ بواسطة ألكترودين مغمورين في محلول المادة المدروسة : أحدهما صغير (مستقطب) والآخر كبير (غير مستقطب) .

يرتفع منحني شدة التيار أثناء التحليل الكهربائى ارتفاعا حادا نحو الأعلى مكونا ما يسمى بالموجة البولاروجرافية . ويمكن استنتاج التركيب الكيمى للألكتروليت انطلاقا من الجهد الذى تزداد عنده شدة التيار . أما ارتفاع الموجة البولاروجرافية ، فيدل على تركيز الأيون المراد تقديره .

يتطلب التحليل البولاروجرافى حجما صغيرا من المحلول المدروس (يبلغ أحيانا ٠,٢ - ٠,١ ملل) ، وهو يستغرق ٢ - ٥ دقائق . وتبلغ حساسية القياس البولاروجرافى ١٠<sup>-٣</sup> - ١٠<sup>-٤</sup>٪ بينما تسمح طريقة ما يسمى بالبولاروجرافيا اللغمية amalgam بتقدير كمية الشوائب في الفلزات النقية جدا بنسبة تتراوح من ١٠<sup>-٢</sup> إلى ١٠<sup>-٦</sup>٪ .

**مبدأ الطريقة .** إذا طبق على الألكترودين المغمورين في محلول الألكتروليت فرق جهد يزداد تدريجيا ، فإن التيار لن يمر في البداية خلال المحلول . وعندما تصبح قيمة فرق الجهد كافية لتفكك الألكتروليت فإن شدة التيار تزداد ازديادا حادا عندئذ . وتسمى قيمة فرق الجهد هذه بجهد التفكك .

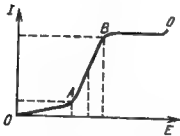
وإذا أخذنا الكترودين أحدهما ذو سطح صغير (وهو عادة كاثود من الزئبق المتساقط نقطة فنقطة) والآخر ذو سطح كبير (ويستخدم عادة فلز الزئبق لهذا الغرض) ومررنا تيارا كهربائيا مستمرا خلال المحلول ، لاحظنا أن التغير الأسامي في التركيز يحدث عند الألكترود ذو السطح الصغير. ونعزى هذه الظاهرة إلى شدة التيار الكبيرة التي تعود في عملية التحليل الكهربائي إلى وحدة سطح الألكترود الصغير ، أي الكثافة العالية للتيار على الألكترود .

تزداد شدة التيار المار خلال المحلول وكذلك كثافته على الألكترود الصغير كلما ازداد فرق الجهد بين الألكترودين . وعندئذ تزداد سرعة إفقار المحلول بالقرب من سطح الألكترود الصغير ، ويحل الاستقطاب التركزي . وبمقتضى ذلك تزداد المقاومة للتيار عند الحد الفاصل بين الألكترود الصغير والمحلول .

وفي نهاية الأمر تحمل اللحظة التي لن تؤدي عندها الزيادة اللاحقة في فرق الجهد إلى ارتفاع ملحوظ في شدة التيار المار خلال المحلول .

تصبح شدة التيار ثابتة عندما يتحقق التوازن المحركي حيث تتساوى كمية الأيونات المختزلة مع كمية الأيونات المنتشرة على الكاثود الزئبقي . وعندها يحدث تفريغ كامل لشحنة جميع الأيونات من المادة المدروسة والتي تنتشر بالقرب من الألكترود . ويسمى هذا التيار عندئذ بتيار الانتشار أو التيار الحدي .

تتناسب بسرعة انتشار أو انتقال المادة من محلول ذي تركيز كبير إلى محلول ذي تركيز أقل مع الفرق بين تركيزي هذين المحلولين . ولهذا يتناسب تيار الانتشار مع تركيز الأيون المدروس في المحلول .



شكل ٨٧ . للنحن البولاروجراف

#### منحنى البولاروجراف polarogram .

يمثل الشكل ٨٧ منحنى علاقة شدة التيار بالجهد ، حيث يدرج على محور السينات الفرق بين جهدي الألكترودين وتدرج على محور الصادات قيم شدة التيار المار خلال المحلول . ففي القطع الواقع بين نقطة الصفر والنقطة A على المنحنى لا يحدث التحليل

الكهربائي . وهذا يعني أن ازدياد الجهد لن يؤدي إلى تغير عملي في شدة التيار التي تكون صغيرة هنا . إذن ، ففي هذا القطاع من المنحنى لن يتحقق جهد التفكك للمادة المدروسة .

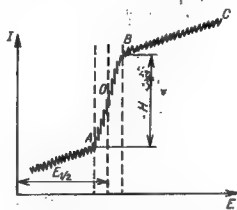
ونرى على القطاع الواقع بين النقطتين  $A$  و  $B$  أن الارتفاع الطفيف في فرق الجهد يسبب زيادة حادة في شدة التيار المار خلال المحلول . ويمثل هذا القطاع المسيرة العادية لعملية التحليل الكهربائي التي يزداد أثناءها إفطار الطبقة الواقية بالقرب من الألكترود .

ويمثل القطاع الواقع بين النقطتين  $B$  و  $C$  العملية التي يتم فيها تفريغ جميع أيونات المادة المدروسة الموجودة في الطبقة القريبة من الألكترود . وهنا تتخلل سرعة الانتشار عن سرعة تحرر الأيونات . ويتصف هذا القطاع بأن التيار في الدائرة لا يتغير عندما يزداد تدريجيا فرق الجهد بين الألكترودين .

يطلق على المنحنى الممثل على الشكل ٨٧ ، والذي يعبر عن علاقة شدة التيار المار خلال المحلول بالجهد بين الألكترودين ، اسم منحنى القلط - أمبير أو منحنى البولاروجراف أو موجة البولاروجراف .

يعبر ارتفاع الموجة (النقطة  $B$  على المنحنى) عن التيار الحدي ، وهو يتبع إذن إمكانية تعيين تركيز المادة المدروسة سواء عند تحليل المركبات بصورة إفرادية أو تحليل مختلطة منها أيضا .

وإذا قسمنا المسافة بين النقطتين  $A$  و  $B$  إلى قسمين متساويين وأقننا من النقطة الناتجة  $O$  عمودا على محور السينات ، حصلنا على هذا المحور على قطعة تمثل الجهد اللازم لبلوغ نصف قيمة التيار الحدي . ويسمى الجهد المقابل لمنتصف موجة البولاروجراف بجهد نصف الموجة (شكل ٨٨)  $E_{1/2}$  .



شكل ٨٨ . تعيين جهد نصف الموجة وارتفاع الموجة البولاروجرافية :  $E_{1/2}$  - جهد نصف الموجة ،  $H$  - ارتفاع الموجة البولاروجرافية

لا يتعلق جهد نصف الموجة بتركيز المادة المذابة ، وإنما يتعلق فقط بطبيعة الأيون المختزل . لهذا فهو يعبر كيفيا عن الأيون الموجود في المحلول .

يستخدم الألكترود الزئبقي النقطي (الذى يتجدد باستمرار) كألكترود ميكرونى *microelectrode* في التحليل البولاروجرافى . وهو عبارة ( شكل ٨٩ ) عن زئبق يخرج من أنبوبة شعرية نقطة فنقطة بسرعة معينة .



شكل ٨٩ . أشكال الألكترودات النقطية

يضاف إلى المحلول المدروس أثناء التحليل البولاروجرافى ملح خامل آخر بغية رفع التوصيلية الكهربائية للمخلوط . ويتفكك هذا الملح عندما يصبح فرق الجهد أكبر من الجهد اللازم للمادة المدروسة . ويسمى هذا الملح المضاف إلى المحلول المدروس بالألكتروليت المساعد .

بجاء تطبيق طريقة التحليل البولاروجرافى . يمكن بهذه الطريقة تحليل المواد العضوية واللاعضوية التى تختزل أو تتأكسد على سطح الألكترودات عند مرور تيار كهربائى مستمر . ولهذا تستخدم القياسات البولاروجرافية على نطاق واسع في مخابر المصانع ومخابر الأبحاث العلمية والتحليل الكيميائية . ويعتمد على هذه الطريقة بوجه خاص عند تحليل السبائك والحامات ، وكذلك عند تعيين الكميات الضئيلة من الشوائب في الفلزات النقية .

ولقد اقترحت هذه الطريقة لأول مرة في عام ١٩٢٢ من قبل العالم التشيكي يا . جيروفسكى .

### بند ٣ - طرائق التحليل الطيفي

يشمل هذا التحليل :

- ١ - التحليل الطيفي الالتهامى .
- ٢ - طرائق التحليل الطيفي الامتصاصى في كل من المجال ما فوق البنفسجى والمجال

المرئي والمجال تحت الأحمر لللطيف . أما الحالة الخاصة في التحليل الامتصاصي فهي الطريقة اللونية colourimetry (انظر بند ١٠ ، ص ٣٥٣) .

٣- التحليل حسب أطيف النشت التوافق للضوء ، ويعتمد هذا التحليل على دراسة ظاهرة تشتت الأشعة الضوئية . وتتيح هذه الطريقة إمكانية تقدير التركيب العنصري والجزئي للمادة .  
تنسب إلى طرائق التحليل الضوئية أيضا الطرائق التالية :

طريقة قياس التعكر turbidimetry ، وتقوم على قياس كمية الضوء الذي تمتصه المحاليل العكرة . وفي هذه الطريقة يقاس الضوء الذي يمتصه المحلول أو المار خلال المحلول كما هو الحال أثناء القياس الضوئي للمحاليل الملونة .

النفلومتري nephelometry ، وتعتمد على ظواهر انعكاس أو تشتت الضوء بواسطة الجسيمات المعلقة في المحلول . وتسمح هذه الطريقة بتقدير كميات ضئيلة جدا من المادة المعلقة في المحلول .

التحليل الضيائي luminescent أو الفلوري fluorescent ، ويستند على فلورية المواد المعرضة لإشعاع من الضوء ما فوق البنفسجي ثم قياس شدة الضوء المشع أو المرئي . وتطبق هذه الطرائق على نطاق واسع في تقدير آثار من مختلف الشوائب الموجودة في المركبات العضوية واللاعضوية .

القياس الضوئي للهب ، ويتلخص في رش محلول المادة المدروسة في اللهب بواسطة رشاشة ، فينتطلق عندئذ إشعاع خاص بالعنصر المعني ثم تقاس شدة هذا الإشعاع . وتسجل الأجهزة المستخدمة في القياس الضوئي للهب إشعاع ضوء ذي طول موجة واحد فقط . ولتقدير عدة عناصر في محلول المادة المدروسة لا بد من إجراء تعديل خاص على الجهاز يتناسب مع كل عنصر من العناصر المدروسة .

التحليل الطيفي الابطعائي : يقوم هذا التحليل على مراقبة الأطياف الخطية الصادرة عن الأبخرة المضيئة للمادة وذلك عند تسخين المادة المدروسة في لهب مصباح غازي أو قوس كهربائي أو شرارة ، وتسمى مثل هذه الأطياف بأطياف الإشعاع أو أطيف الابطعائ emission spectra . ومن هنا اشتقت تسمية التحليل الطيفي الابطعائي .

وفي التحليل الاتباعى تقاس شدة خطوط الطيف الخاصة بالعناصر الداخلة في تركيب المادة المدروسة (راجع الجزء الأول التحليل الكيفي ٥، الباب العاشر، بند ٤).

وهناك علاقة تناسب بين شدة خطوط طيف العنصر المراد تقديره وتركيزه في المادة المدروسة . وتنص هذه العلاقة على أن شدة خطوط الطيف تزداد كلما ازداد تركيز العنصر المراد تقديره .

يتم التقدير على النحو التالى : تقاس أولاً شدة كل من خط طيف العنصر المراد تقديره وخط الطيف القريب منه والعائد لعنصر آخر (خط المقارنة) تكون كميته ثابتة في العينة المدروسة \* . ويسمى العنصر الأخير بالمعيار الداخلى . وتوجد علاقة تناسب بين تركيز العنصر المدروس والنسبة بين شدة خطه  $I_{de}$  وشدة خط المعيار الداخلى  $I_{ca}$  . وتتبع هذه العلاقة تجريبياً بناء على قياس شدة خطوط العينات القياسية .

وبما أن  $I_{ca}$  ثابتة ، فإن  $I_{de} / I_{ca}$  تتعلق فقط بكمية العنصر المدروس التى يسهل تعيينها عندئذ .

يميز ، تبعاً لدرجة دقة القياسات ، بين التحليل الطيفى نصف الكمي والكلى . فمثلاً ، يتم التحليل نصف الكمي لأنواع الفولاذ بواسطة أجهزة تسمى بالاستيلوسكوبات بينما تستخدم في التحليل الكمي أجهزة أكثر تطوراً تسمى بالاستيلومترات . وهذه الأجهزة مخصصة لمراقبة الأطياف بصرياً . أما عندما يراد الحصول على صور للأطياف ، فيستخدم السبكتروغراف (مرسمة الطيف spectrograph ) مثل ISP-22 و ISP-28 و ISP-30 وغيرها .

ولقياس شدة الخطوط الطيفية في هذه الحالة يصور طيف المادة المدروسة على لوحة تصوير ، فتظهر عليها خطوط تختلف درجة اسودادها حسب شدة الخطوط الطيفية المناظرة . وتتناسب شدة الخطوط ، بدورها ، مع تركيز العنصر المراد تقديره . هذا ويقاس اسوداد الخطوط كميًا (كثافة الاسوداد) على لوحة التصوير

---

\* يجب أن يكون كل من طول موجة خط المقارنة وشدة قريباً من طول موجة خط العنصر المدروس وشدة . عندئذ تكون التغيرات الطارئة على شدتها عند تغير نظام مصدر الاشارة قريبة من بعضها البعض ولن تؤدي إلى أخطاء كبيرة . ويسمى هذان الخطان بالخطين للتجانس .

بواسطة أجهزة ضوئية خاصة تسمى بالفوتومترات الميكروية (مقاييس شدة الضوء الميكروية microphotometers) .

وبالاستعانة بالمعطيات التجريبية لقياسات شدة الخطوط بحسب تركيز العنصر المدروس من منحنى المعايرة المرسوم اعتماداً على قياس شدات خطوط العينات القياسية .

ويتعين بهذه الطريقة التركيب الكمي العنصري للمادة .

يطبق التحليل الطيفي الابلتاعى على نطاق واسع فى مختلف ميادين العلم والصناعات وبخاصة فى الميتالورجيا والجيولوجيا والفيزياء الفلكية وغيرها .

يمتاز التحليل الكمي الطيفي عن طرائق التحليل الكيميائية بمحاسنته العالية وسرعة تنفيذه . فبواسطته يقدر العديد من العناصر التي لا تتعدى نسبتها أجزاء من الألف أو العشرة آلاف من المئة . ومن مزايا التحليل الطيفي الابلتاعى أن تنفيذه يحتاج إلى كمية ضئيلة جداً من المادة المراد تحليلها ( بضعة مليجرامات أحياناً ) .

**طرائق التحليل الطيفي الامتصاصي :** يقوم هذا التحليل على دراسة أطيااف امتصاص المادة المدروسة . ويميز بين التحليل الامتصاصي الاسبكتروفوتومتري (spectrophotometric) والتحليل الامتصاصي الفوتومتري (photometric) . فالتحليل الأول يعتمد على قياس امتصاص ضوء ذى طول موجة معلوم (إشعاع وحييد اللون أو وحييد الطول الموجي monochromatic) حيث توافق هذه الموجة النهاية العظمى لمنحنى امتصاص المادة المدروسة . ويتم مثل هذا النوع من قياسات امتصاص الضوء فى أجهزة خاصة تسمى بالسيكتروفوتومترات حيث تستخدم فيها دائماً حزمة وحييدة الطول الموجي من طاقة ضوئية يحصل عليها بواسطة جهاز بصري يسمى بمولد الضوء الوحيد اللون (المونوكروماتور monochromator) .

وتعتمد الطريقة الفوتومترية على قياس الامتصاص فى أجهزة أبسط. من الأولى وتسمى بأجهزة قياس اللون الضوئية (photocolorimeters) حيث يقاس فيها الضوء المنص لإشعاع ليس بالضرورة وحييد اللون .

وتتنى إلى طرائق التحليل الامتصاصي أيضاً كل من طريقة التحليل اللونى وطريقة قياس التعكر والتفلومترية .



يختلف التحليل الامتصاصي حسب مجال الطيف الذي يتم فيه قياس كمية الضوء الممتص من قبل المادة المدروسة ، فهناك التحليل الامتصاصي في المجال فوق البنفسجي (٢٠٠٠ - ٤٠٠٠ Å) والمجال المرئي (٤٠٠٠ - ٧٦٦٠ Å) والمجال تحت الأحمر (٨٠٠٠ - ٢٥٠٠٠ Å) .

وثمة نوع خاص من التحليل الطيفي هو التحليل الطيفي الامتصاصي الذري . وهو يعتمد على قدرة الذرات الحرة للفوز على امتصاص الطاقة الضوئية في غازات اللهب وذلك عند أطوال موجات تخص كل عنصر على حدة . فهذه الطريقة يمكن اكتشاف بعض العناصر التي لا تكشف بطريقة القياس الضوئي للهب . وتطبق الطريقة الامتصاصية الذرية على نطاق واسع في الآونة الأخيرة .

#### بند ٤ - طرائق الفصل الكروماتوغرافية

لقد سبق أن شرحنا مبدأ طرائق التحليل الكروماتوغرافية وتصنيفها (راجع الجزء الأول « التحليل الكيفي » ، الباب العاشر ، بند ٥) .

تطبق طرائق التحليل الكروماتوغرافية بشكل واسع في التحليل الكمي ، وهي تهدف إلى فصل واستخراج المكونات من المحاليل المعقدة للمركبات العضوية واللاعضوية . وبعد ذلك يتم تقدير المكونات المفصولة بطرائق التحليل الكيميائية والفيزيائية العادية . وأكثر الطرائق الكروماتوغرافية انتشاراً في التحليل الكمي للمواد اللاعضوية هي طريقة الكروماتوغرافية ذات التبادل الأيوني . إذ يستعان بها من أجل فصل مكونات المواد المدروسة واستخراج الشوائب منها ثم الحصول على مكونات نقية كيميائياً ، كما تستخدم لتقدير التركيز الكلي للألكتروليتات في المحلول وتجميع الأيونات من المحاليل المخففة وفي أغراض أخرى أيضاً .

لقد أوردنا عند دراستنا للتحليل الكيفي (راجع الجزء الأول « التحليل الكيفي » ، الباب الثالث ، بند ١٠) أمثلة على فصل وتجزئة وتحديد الكاتيونات والأنيونات . وسنستعرض أدناه بعض الأمثلة الأخرى على تطبيق الكروماتوغرافيا ذات التبادل الأيوني في التحليل الكمي .

تقدير التركيز الكلي للألكتروليتات في المحلول : يعتمد هذا التقدير على ظاهرة مفادها أنه عند تمرير المحلول المدروس خلال كاثيوديت من الشكل H تتحرر كمية من الحمض تكافئ كمية الملح في المحلول . وتجري هذه العملية حسب المعادلة التالية :



وتقدر كمية الحمض المتحرر بالمعايرة بمحلول قلوى .

أما كمية الملح (m) في الحجم المدروس من المحلول ، فتحسب من العلاقة :

$$m = \frac{V_{NaOH} \times N_{NaOH} \times E_{salt}}{1000}$$

حيث  $V_{NaOH}$  الحجم المستهلك من القلوى في المعايرة مقدراً بالملى ،

$N_{NaOH}$  عبارة عن محلول NaOH ،

$E_{salt}$  المكافئ الجرامى للملح .

يحدد الكاثيوديت بعد الانتهاء من عملية التقدير . ولهذا الغرض يمرر خلال العمود الحاوى على الكاثيوديت محلول من حمض الهيدروكلوريك تركيزه ٢ ع وذلك بغية استخلاص الكاثيونات الممتصة ثم يغسل الكاثيوديت بالماء المقطر لترع الحمض منه .

تقدير الحمض الحر فى محاليل الأملاح المختلفة : عند تقدير الحمض فى وجود الأملاح بطريقة الكروماتوغرافيا يظهر بتتبع المعايرة أن هذا الحمض لم يعاير وحده فحسب وإنما تتعاير معه الأحماض التى تتكون عند مرور المحلول المدروس خلال كاثيوديت من الشكل H . ولهذا يحسب الحمض الحر فى المحلول من الفرق بين الحمضية الكلية ، التى تتعين بمعايرة الراشح بمادة قلوية ، والحمضية الموافقة لكمية كاثيونات الملح التى تتعين مسبقاً سواء بالطريقة الوزنية أو الحجمية .

وتفضل طريقة تقدير الحمض فى محاليل الأملاح بواسطة الكاثيودينات على طريقة المعايرة المباشرة لمحلول الملح بواسطة مادة قلوية .

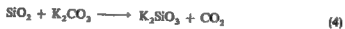
تجميع الأيونات من المحاليل المخففة : عندما تمر كمية كبيرة من محلول مخفف خلال الكاتيونيت ، فإن هذا الأخير يمتص الكاتيونات من المحلول . وهذه الكاتيونات الممتصة تتحرر عند غسل الكاتيونيت بمحضر الهيدروكلوريك المخفف . ويحصل عندئذ على حجم صغير من محلول يحوى جميع الكاتيونات التى كانت ممتصة سابقاً . فهذه الطريقة يمكن تجميع الكاتيونات من المحاليل المخففة . وتعتمد على هذا المبدأ طريقة الاختبار بواسطة الكاتيونيت والتي تهدف إلى تقدير جودة ناتج تكثيف البخار .

تقدير الفلور في فلوريد الألومنيوم والكريوليت والفلبوريد : يحول الفلوريد الأصل غير الذواب في الماء إلى فلوريد ذواب لفاز قلوئى ، ويتم ذلك بصهر العينة مع مخلوط من كربونات البوتاسيوم وثانى أكسيد السليكون . ويزوب فلوريد البوتاسيوم عند نفس الصهارة بالماء بينما يبقى كل من هيدروكسيد الألومنيوم وكربونات الكالسيوم في حالة غير ذوابة . يرشح المحلول ويمرر خلال عمود التبادل الكاتيونى . عندئذ يخرج من العمود سائل يحتوى على حمض فلوريد الهيدروجين الذى يعاير بمحلول من NaOH تركيزه ٠.١ ع في وجود بروم كريسول البنفسجى .  
وفيما يلي معادلات التفاعلات :

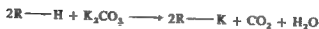
١ - التفاعلات الجارية أثناء صهر الكواشف :



\*



ب - تفاعلات التبادل الأيونى :



### جـ- تفاعل المعايرة :



وإلى جانب طريقة الكروماتوغرافيا بالتبادل الأيوني هناك طريقة أخرى تلعب دوراً هاماً في الكيمياء التحليلية ألا وهي طريقة الكروماتوغرافيا الغازية (الكروماتوغرافيا الغازية السائلة والغازية الامتزازية) . وتعتبر هذه الطريقة من أهم الطرق المتبعة في تحليل مخاليط الغازات أو الأبخرة الحاوية على عدة مكونات .

يتلخص الفرق الأساسي بين الكروماتوغرافيا الغازية السائلة والكروماتوغرافيا الغازية الامتزازية في أن الأولى تقوم على استخدام عملية الإذابة ثم التبخر اللاحق للغاز أو البخار من صفيحة سائلة تعلق على حامل خامل صلب ، وفي الطريقة الثانية تجري عملية الامتزاز التي يليها مج (desorption) الغاز أو البخار على سطح مادة صلبة تدعى الماز (adsorbent) . وهذان النوعان من الكروماتوغرافيا عمليتان ديناميتان . ففيهما تعلق انتقائياً مكونات المخلوط المدروس في طور ساكن . وهذا الطور إما أن يكون مادة صلبة ذات سطح متطور أو سائل غير طيار معلقاً على حامل خامل صلب . ويقوم بدور الطور المتحرك غاز خامل يسمى بالغاز الحامل .

تجرى عملية التحليل الكروماتوغرافي على النحو التالي : يدخل مخلوط من غازات أو أبخرة السوائل الطيارة بواسطة تيار من الغاز الحامل إلى عمود مملوء بحامل خامل ساكن ينتشر عليه السائل غير الطيار (الطور الساكن) ، فيمتص هذا السائل الغازات والأبخرة المدروسة . وبعد ذلك تنفصل مكونات المخلوط المنجز وتخرج انتقائياً من العمود حسب ترتيب معين .

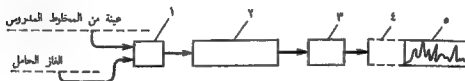
يمثل الشكل ٩٠ مخططاً مبدئياً لجهاز الكروماتوغرافيا الغازية السائلة . ففي هذا الجهاز يتألف مجمل عملية التحليل الكمي من المراحل التالية :

#### ١- الفصل الكروماتوغرافي ؛

٢- قياس مساحة كل هرم على الكروماتوغرام (الخط البياني للكروماتوغرافيا)

الذى يعبر عن علاقة إشارات المكشاف ( detector ) ( على محور الصادات ) بزمـن مرور الغاز الحامل ( على محور السينات ) ؛

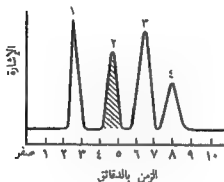
٣- حساب التركيب الكيـمى للمخلوط المدروس من مساحة كل هرم حيث إن هذه المساحة تتناسب مع تركيز المكون المراد تقديره .



شكل ٩٠. مخطط جهاز الكروماتوغرافيا الغازية السائلة :

١- دخلاط ، ٢- عمود ، ٣- مكشاف ، ٤- مسجل ، ٥- الكروماتوغرام

يبين الشكل ٩١ كروماتوغرام الفصل الغازى السائل لمخلوط من الهيدروكربونات العطرية (الأروماتية) . فلتعيين تركيز مكون من مكونات الخليط تحسب مساحة الهرم الموافق لهذا المكون . فمثلا ، تم على الشكل ٩١ تخطيط المساحة الواجب حسابها من هرم التولوين .



شكل ٩١. الكروماتوغرام الغازى السائل لفصل الهيدروكربونات العطرية :

١- بنزول ، ٢- تولوين ، ٣- ميتا وبارا - زيلين ، ٤- أورثو- زيلين

تتمتع الكروماتوغرافيا الغازية السائلة بعدد من المزايا أهمها : السرعة ، والحساسية العالية التى تسمح بتقدير كميات ضئيلة من المادة ، والفصل الكامل تقريبا للمخاليط . فمثلا ، يمكن بهذه الطريقة فصل مختلف فصائل الهيدروكربونات وأيسوميرات الزيلينات والفينولات وغيرها .

## ب - الطرائق الكيميائية الفيزيائية في تعيين نقطة

### التكافؤ أثناء المعايرة

بالإضافة إلى طريقة تعيين نقطة التكافؤ بواسطة الأدلة ، والتي تطبق أثناء المعايرة بالتبادل أو اليود أو الترسيب أو غيرها ، هناك طرائق أخرى لتعيين هذه النقطة تعتمد على مراقبة خواص المحلول التي تتغير تغيراً حاداً عند لحظة التكافؤ. وأهم هذه الطرائق ما يسمى بالطرائق الكيميائية الفيزيائية لتعيين نقطة التكافؤ. وهي تعتمد على أجهزة خاصة لقياس بعض الخواص الكيميائية الفيزيائية (كالموصلية الكهربائية مثلاً) للمحاليل والتي تتغير تدريجياً أثناء المعايرة بينما تتغير تغيراً حاداً عند لحظة التكافؤ. وتنتمي إلى هذه الطرائق كل من الطريقة التوصيلية والطريقة العالية التردد والطريقة الجهدية والطريقة الأمبيرومترية وبعض طرائق المعايرة الأخرى .

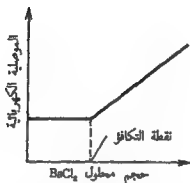
### بند 5 - المعايرة التوصيلية

تنخفض الموصلية الكهربائية لمحلول الألكتروليت المعاير عند معايرة المادة المدروسة A بمحلول قياسي من الكاشف B حيث يتكون عندئذ مركب غير ذواب أو ضعيف التفكك (دون اعتبار التخفيف) . وتظهر النهاية الصغرى على منحنى المعايرة عند انتهاء المعايرة (في نقطة التكافؤ) . وتزداد الموصلية الكهربائية في حال وجود فائض من الكاشف ، وهذا يدل على نهاية المعايرة .

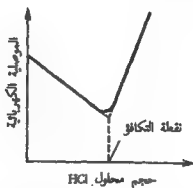
وتسمى طريقة المعايرة التي تتمتع فيها نقطة التكافؤ من التغير الحاد للموصلية الكهربائية للمحلول المدروس بالمعايرة التوصيلية .

تمتثل المعايرة التوصيلية مكانة كبرى عند تحليل المحاليل الملونة والعكراً حيث يتعذر فيها تعيين نقطة التكافؤ بواسطة الأدلة . أما الشرط اللازم لتطبيق طريقة المعايرة التوصيلية ، فهو التغير الملحوظ للموصلية الكهربائية للمحلول عند بلوغ نقطة التكافؤ . ويتوقف تغير الموصلية الكهربائية للمحاليل المعايرة على تغير حركة الأيونات .

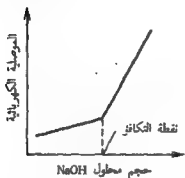
وهكذا نرى في عملية معايرة هيدروكسيد الصوديوم بمحمض الهيدروكلوريك أن الموصلية الكهربائية للمحلول تتضاءل أثناء إضافة الحمض وذلك من جراء تحول الأيونات  $OH^-$  المتحركة إلى  $H_2O$  . ولهذا تكون الموصلية الكهربائية للمحلول أقل ما يمكن عند نقطة التكافؤ . وعند متابعة إضافة الحمض بعد ذلك تزداد الموصلية الكهربائية للمحلول من جديد نظرا لزيادة تركيز الأيونات  $H^+$  القادرة على الحركة بسرعة كبيرة .



شكل ٩٣ . منحنى المعايرة التوصيلية لمحلول نترات الفضة بمحلول كلوريد الباريوم



شكل ٩٤ . منحنى المعايرة التوصيلية لمحلول هيدروكسيد الصوديوم بمحمض الهيدروكلوريك



شكل ٩٥ . منحنى المعايرة التوصيلية لحمض ضعيف بقاعدة قوية

**منحنيات المعايرة التوصيلية :** يمكن التعبير بيانيا عن عملية المعايرة التوصيلية لمحلول  $NaOH$  بواسطة حمض الهيدروكلوريك . ولهذا الغرض تدرج على محور السينات الحجم المضاف (بالمليترات) من محلول الحمض وترتب على محور الصادات قيم الموصلية الكهربائية ، فيحصل في النهاية على المنحنى الخاص بالمعايرة التوصيلية (شكل ٩٤) . هذا وتنطبق نقطة التكافؤ في هذه المعايرة على نقطة انعطاف المنحنى ، أي نقطة النهاية الصغرى للموصلية الكهربائية .

يأخذ منحني المعايرة التوصيلية لمحلول نترات الفضة بمحلول كلوريد الباريوم شكلاً آخر (شكل ٩٣) . ففي هذه الحالة لن يلاحظ أثناء المعايرة تغير ملحوظ في التوصيلية الكهربائية إلا أن إضافة ولو فائض قليل من كلوريد الباريوم بعد بلوغ نقطة التكافؤ يؤدي إلى زيادة التوصيلية الكهربائية . وهناك نوع ثالث من المنحنيات يتكون أثناء معايرة القواعد الضعيفة بالأحماض القوية (شكل ٩٤) . وهنا تزداد التوصيلية الكهربائية قبل نقطة التكافؤ ازدياداً أقل حدة منه بعد نقطة التكافؤ . إذن يتوقف شكل منحني المعايرة التوصيلية على نوع المعايرة .

#### بند ٦ - المعايرة العالية التردد

تختلف طريقة المعايرة العالية التردد بعض الشيء عن طريقة المعايرة التوصيلية . ففي المعايرة التوصيلية تغمس الألكترودات في المحلول المدروس بينما توضع في حالة المعايرة العالية التردد خارج المحلول المدروس وبالقرب من جدران الخلية حيث تقاس التوصيلية الكهربائية عند تردد للتيار المتناوب يبلغ عدة ميغاهرتزات (الميجاهرتز يساوي ١٠<sup>٦</sup> هرتز) .

وليس من الضروري استخدام ألكترودات بلاتينية غالية الثمن عندما تقع الألكترودات خارج الخلية . وتتجلى الفائدة من هذه الطريقة عندما يكون وضع الألكترودات في المحلول المدروس أمراً غير مرغوب فيه لسبب ما من الأسباب .

تطبق طريقة المعايرة العالية التردد على نطاق واسع في تقدير الأحماض والقواعد ومخاليط الأحماض ومخاليط القواعد . فمثلاً ، نحصل لدى معايرة محلول من HCl تركيزه ٠,٠١ ع بمحلول من NaOH تركيزه ٠,٠١ ع عند تردد قدره ١٠ ميغاهرتز على منحني له شكل حرف ٧ .

تستخدم في المعايرة العالية التردد خلايا ذات تصاميم مختلفة . ويتألف أبسط نوع للخلايا المكشوفة من إناء زجاجي تلتصق على جداره الخارجى صفيحتان فلزيتان (الكترودات) . وفي خلايا الحث (induction) يثبت الإناء الزجاجي داخل ملف الحث .



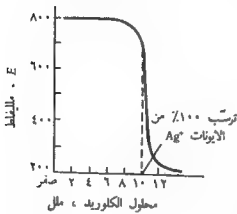
## بند ٧ - المعايرة الجهدية

يتعين جهد الألكترود المغمور في محلول الملح من العلاقة التالية :  

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln C$$
 . وهذا يعني أنه يتعلق بتركيز المحلول (راجع الجزء الأول والتحليل الكيفي ، الباب الرابع ، بند ١٤) .

يمكن أن تستغل علاقة جهد الألكترود الدليل بتركيز المحلول من أجل تعيين نقطة التكافؤ أثناء المعايرة . فعند هذه النقطة ينخفض كثيرا تركيز الأيون المدروس ويصبح معدوما عمليا ، ولهذا يتغير الجهد تغيرا حادا يمكن تسجيله بواسطة الجلفانومتر .

فمثلا ، إذا غمس كل من الألكترود الدليل المصنوع من الفضة وألكترود المقارنة في محلول يحوى الأيونات  $Ag^+$  حصل ألكترود الفضة على شحنة موجبة . وعندما يعاير محلول يحتوى على الأيونات  $Ag^+$  بمحلول من  $NaCl$  ينخفض تركيز أيونات الفضة ويتغير جهد الألكترود الدليل ، في حين يبقى جهد ألكترود المقارنة ثابتا . ويلاحظ أثناء المعايرة تغير تدريجي ومتزايد في جهد الألكترود الدليل كلما تفاعلت المادة المدروسة ( $Ag^+$ ) مع المحلول القياسى للكاشف المضاف ( $NaCl$ ) . وبالقرب من نقطة التكافؤ يطرأ تغير شديد على تركيز أيونات الفضة يوافقه تغير حاد في جهد الألكترود الدليل ، الأمر الذى يعتبر دليلا على انتهاء المعايرة .



وتسمى المعايرة التى تتعين فيها نقطة التكافؤ من قفزة جهد الألكترود المغمور في المحلول بالمعايرة الجهدية . وتطبق المعايرة الجهدية في طرائق التعادل والأكسدة والاختزال والترسيب والتعقيد .

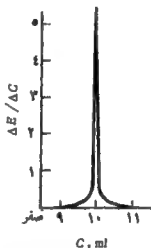
### منحنيات المعايرة الجهدية :

يمثل الشكل ٩٥ المنحنى الخاص بالمعايرة الجهدية حيث تدرج على محور الصادات قيم جهد الألكترود

شكل ٩٥ . منحنى المعايرة الجهدية لمحلول نترات الفضة بمحلول كلوريد الصوديوم

الدليل وعلى محور السينات الحجم المضافة من محلول كلوريد الصوديوم إلى المحلول المعالج.

يمكن أن تطبق المعايرة الجهدية بنجاح ليس فقط في معايرة المحاليل بواسطة الأدلة وإنما في معايرة المحاليل الملونة والمكبرة التي لا ينفع استخدام الأدلة فيها. ولا تقتصر المعايرة الجهدية على تقدير الأحماض والقواعد القوية فحسب بل وتستخدم في تقدير الأحماض والقواعد الضعيفة والضعيفة جدا ومخاليط الأحماض أو القواعد ومخاليط الأملاح مع الأحماض أو القواعد في الأوساط اللامائية. وأخيرا يستعان بالطريقة الجهدية من أجل تعيين pH المحاليل المدروسة.



شكل ٩٦. منحنى المعايرة الجهدية ضمن الاحداثين :  $C + \Delta E / \Delta C$

وإذا رتبنا على محور الصادات ، عوضاً عن قيم الجهد ، النسبة  $\Delta E / \Delta C$  . أى تغير الجهد الناتج عن إضافة ١ ملل من محلول كلوريد الصوديوم ، حصلنا على منحنى (الشكل ٩٦) يظهر عليه وضع نقطة التكافؤ بوضوح أكبر.

## بند ٨ - المعايرة الأمبيرومترية

المعايرة الأمبيرومترية نوع من أنواع البولاروجرافيا يمكن بواسطتها تعيين نقطة التكافؤ. وتعتمد طريقة المعايرة هذه على قياس التيار الانتشارى الذى يتغير أثناء تفاعل المادة المدروسة مع الكاشف المضاف إليها.

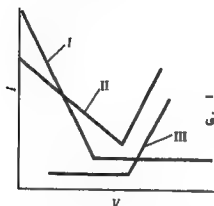
تلخص المعايرة الأمبيرومترية فيما يلى : يسكب حجم معين من المحلول المدروس في جهاز التحليل الكهربائى المزود بكاثود زئبقى وتقطب وأنود زئبقى كبير.

يطبق بين الألكرودين جهد معلوم ولازم لتحرر هذا الفلز أو ذاك على الكاثود ثم يشرع بالمعايرة - وتسجل المعلومات التي يعطيها الجلفانومتر أثناءها . وأخيرا تستخدم نتائج المعايرة لرسم منحنى المعايرة الأميرومترية حيث تدرج على محور الصادات قيم شدة التيار وعلى محور السينات حجوم المحلول القياسي (بالملى) . ثم تعين نقطة التكافؤ على هذا المنحنى .

أما كمية المادة المدروسة فتحسب من حجم المحلول القياسي للكاشف المستهلك في المعايرة قبل بلوغ نقطة التكافؤ .

تستخدم طريقة المعايرة الأميرومترية على نطاق واسع في العمل التحليل وهي تمتاز بدقة أعلى منها في المعايرة العادية وتسمح بتعيين المواد التي يصل تركيزها إلى  $10^{-3}$  -  $10^{-1}$  مول/لتر . كما تطبق في معايرة المحاليل الملونة والعكرة أيضا .

**منحنيات المعايرة الأميرومترية :** يحصل أثناء المعايرة الأميرومترية على منحنيات متنوعة الأشكال .



شكل ٩٧ . منحنيات المعايرة الأميرومترية :

- ١ - منحنى معايرة المادة المختلة بكاشف لا يختزل II -
- منحنى معايرة المادة المختلة بكاشف مختزل ، III - منحنى
- معايرة مادة لا تختزل بكاشف مختزل

١ - يتضاءل التيار الانتشارى أثناء إضافة الكاشف حتى يبلغ قيمة صغرى (معايرة المادة المختلة بكاشف لا يختزل) . ويلاحظ مثل هذا المنحنى (شكل ٩٧ ، I) عند معايرة أيونات الرصاص بأيونات الكبريتات . ففي هذه الحالة تكون شدة التيار الانتشارى في البداية كبيرة نسبيا ثم تنخفض كلما تفاعلت الأيونات  $Pb^{2+}$  مع الأيونات  $SO_4^{2-}$  مكونة  $PbSO_4$  . وبعد بلوغ نقطة التكافؤ لن تتغير شدة التيار من جراء إضافة محلول الكبريتات القياسي .

٢- يتضاءل التيار الانتشارى أثناء إضافة الكاشف إلى المحلول المدرّوس ثم يزداد من جديد بعد أن يبلغ قيمة صغرى عند نقطة التكافؤ. ونحصل على منحني من هذا النوع (شكل ٩٧ - II) أثناء معايرة محلول يحوى أيونات الرصاص بمحلول البيكرومات (معايرة مادة مختزلة بكاشف مختزل أيضًا).

٣- يبقى التيار الانتشارى أثناء إضافة الكاشف ثابتا وأصغريا حتى اللحظة التي يضاف عندها فائض من الكاشف حيث يزداد هذا التيار بعد ذلك (شكل ٩٧ ، III). وهذا ما يلاحظ مثلا أثناء معايرة أيونات الكبريتات بمحلول نترات الرصاص (معايرة مادة لا تختزل بكاشف مختزل). هذا وتوافق نقطة الانعطاف نقطة تكافؤ المعايرة.

#### بند ٩- المعايرة السبكتروفوتومترية

تطبق الطرائق السبكتروفوتومترية في الآونة الأخيرة على نطاق واسع في تعيين نقطة التكافؤ ، وذلك بالإضافة إلى الطرائق الكيميائية الكهربائية المستخدمة في هذا المجال أيضا. وتقوم هذه الطرائق على قياس امتصاص الضوء من قبل المحلول المدرّوس بصورة متتالية.

لا تطبق الطرائق الضوئية في تعيين نقطة التكافؤ إلا عندما توجد علاقة خطية بين امتصاص الضوء وتركيز المادة المراد تقديرها في المحلول المدرّوس. وتصلح هذه الطريقة لتعيين نقطة التكافؤ أثناء المعايرة الحمضية القاعدية والمعايرة بالأكسدة والاختزال والمعايرة بالمعقدات وغيرها من أنواع المعايرة.

ي رسم المخطط البياني ضمن الاحداثيين التاليين : الكثافة الضوئية (D) وحجم الكاشف القياسي (V). وتجري المعايرة عند طول موجة معين ، وتمثل بيانيا بمنحنيات تشبه منحنيات المعايرة الأمبيومترية (انظر الشكل ٩٧). ويدل تقاطع الخطوط المستقيمة على مكان نقطة التكافؤ.

ولخفض الأثر الذي يحدثه التخفيف على شدة امتصاص الضوء تستخدم محاليل مركزة من الكواشف.

**المعايرة الضوئية عن طريق التعكر :** تطبق هذه الطريقة عندما تكون المادة المدروسة معلقا مع محلول المعايرة . وتؤدي إضافة كل دفعة جديدة من محلول المعايرة (المرسب) إلى تكوين كمية ما من الراسب . عندئذ يزداد تعكر المحلول ، الأمر الذى ينجم عنه ازدياد امتصاص المحلول للضوء قبل بلوغ نقطة التكافؤ . وعندما تستمر إضافة محلول المعايرة بعد ذلك يتوقف تشكل المعلق ويقل التعكر من جراء التخفيف وبالتالي يتضاءل امتصاص المحلول للضوء . هذا وتوافق نقطة التكافؤ التعكر الأعظمى والامتصاص الأعظمى للأشعة الضوئية .

## ج- التحليل اللوني الضوئي

### بند ١٠- خصائص طرائق التحليل اللوني الضوئي

إن طرائق التحليل اللوني الضوئي أكثر طرائق التحليل الطيفي انتشارا . وهى تقوم على قياس شدة الضوء المار خلال محلول ملون .

وكان ف . سيفيرجين قد اقترح فى عام ١٧٩٥ طريقة التحليل اللوني . وتستخدم فى كل من التحليل اللوني والتحليل اللوني الضوئي تفاعلات كيميائية تتحول أثناءها المادة المدروسة إلى مركب ملون يسبب تغير لون المحلول المدروس . فإذا قسنا الامتصاص الضوئي لهذا المحلول الملون (التحليل اللوني الضوئي) أو قارنا اللون الناتج مع لون محلول ذى تركيز معلوم (التحليل اللوني) استطعنا تقدير كمية المادة الملونة فى المحلول المدروس .

وثمة علاقة بين شدة لون المحلول وكمية المادة الملونة فيه ، يعبر عنها بالمعادلة التالية (قانون بوجير - لامبرت - بير) :

$$I = I_0 \times 10^{-\epsilon c l}$$

حيث  $I$  شدة الضوء المار خلال المحلول ،

$I_0$  شدة الضوء الساقط على المحلول ،

ε معامل امتصاص الضوء ، وهو ثابت خاص بكل مادة ملونة ويتعلق بطبيعة هذه المادة فقط ،

C تركيز المادة الملونة في المحلول ،

b سمك طبقة المحلول الماص للضوء مقدرا بالسنتيمتر .

ومن الممكن صياغة فكرة هذا القانون بالعبارة التالية : تمتص محاليل من مادة ملونة واحدة قسما متساويا من الضوء الساقط عليها عندما يتساوى فيها تركيز هذه المادة وسمك طبقة المحلول وغيرها من الشروط الأخرى ، أى أن امتصاص هذه المحاليل للضوء واحد .

وكما ازداد كل من تركيز وسمك طبقة المحلول الملون الموجود في خلية زجاجية ذات جدران متوازية اشتد لون هذا المحلول وقلت شدة الضوء I المار خلاله بالمقارنة مع شدة الضوء I<sub>0</sub> الساقط عليه .

**الكثافة الضوئية للمحلول :** إذا أخذنا لوغاريتم معادلة قانون لامبرت - بير وغيرنا إشارات الحدود فيها ، حصلنا على المعادلة :

$$\log \frac{I_0}{I} = \epsilon C b$$

إن قيمة الحد  $\log (I_0 / I)$  صفة هامة جدا للمحلول الملون وتسمى بالكثافة الضوئية للمحلول ويرمز إليها بالحرف D :

$$D = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon C b$$

يتتج من هذه المعادلة أن الكثافة الضوئية للمحلول تتناسب تناسباً طردياً مع كل من تركيز المادة الملونة وسمك طبقة المحلول .

وبعبارة أخرى ، فإن الكثافة الضوئية لمحلول مادة ملونة تزداد كلما ازدادت كمية هذه المادة فيه بشرط أن يكون سمك طبقة المحلول واحداً وأن تتساوى الشروط الأخرى . أو بالعكس فإن الكثافة الضوئية للمحلول تتعلق بسمك طبقته فقط عندما يتساوى تركيز المادة الملونة فيه . ومن هنا يمكن استخلاص النتيجة التالية : إذا اختلف تركيز محلولين لمادة ملونة واحدة فإن شدة اللون في هذين

المحلولين تتساوى عندما يتناسب معك المحلول فيها تناسباً عكسياً مع تركيزي المحلولين . وهذه النتيجة هامة جداً نظراً لأن بعض طرائق التحليل اللوني تعتمد عليها اعتماداً أساسياً .

إذن ، فلتعيين تركيز ( C ) المحلول الملون يجب قياس كثافته الضوئية ( D ) . ولقياس الكثافة الضوئية ينبغي تعيين النسبة بين شدة الضوء الساقط والنافذ  $I_0 / I$  .

## بند ١١ - خواص طرائق التحليل اللوني الضوئي

يمكن قياس شدة لون المحاليل بطرائق مختلفة . ويميز بين طرائق التحليل اللوني البصرية والضوئية .

وتعرف الطرائق البصرية بأنها الطرائق التي تقدر فيها شدة لون المحلول المدروس بالعين المجردة .

وفي الطرائق الضوئية تقاس شدة لون المحلول المدروس بواسطة الخلايا الضوئية بدلاً من المراقبة المباشرة . ويصير القياس في هذه الحالة بأجهزة خاصة تسمى بمقاييس اللون الضوئية ، ولهذا سميت الطريقة المذكورة بالطريقة اللونية الضوئية .

**الطرائق البصرية :** تنسب إلى الطرائق البصرية : ( ١ ) طريقة السلاسل القياسية ؛ ( ٢ ) طريقة المطابقة (المعايرة اللونية) ؛ ( ٣ ) طريقة التساوي .

**طريقة السلاسل القياسية :** عند تنفيذ التحليل بهذه الطريقة تقارن شدة لون المحلول المدروس بألوان سلسلة من المحاليل القياسية المخضرة خصيصاً لهذا الغرض (يتساوى فيها سمك طبقة المحلول) .

**طريقة المطابقة (المعايرة اللونية) :** تقوم طريقة المطابقة أو المعايرة اللونية على مقارنة لون المحلول المدروس بلون محلول آخر يسمى بمحلول المراقبة . وللحصول على محلول المراقبة يخضر محلول يحتوي على جميع مكونات المحلول المدروس باستثناء المادة المراد تقديرها كما يحتوي على جميع الكواشف التي استخدمت عند تحضير العينة . ويضاف إليه من السحاحة المحلول القياسي للمادة المدروسة . وعندما تضاف من هذا المحلول كمية تتساوى عندها شدة كل من لون محلول المراقبة ولون المحلول

المدرس ، يقال عندئذ بأن المحلول المدرس يحتوى على كمية من المادة المراد تقديرها تساوى الكمية المضافة منها إلى محلول المراقبة ( x ) .

يقدر تركيز المحلول المجهول بالجرامات في المليلتر من العلاقة التالية :

$$x = \frac{V T}{V_1}$$

حيث  $V$  حجم المحلول القياسى ( بالمليلتر ) المضاف قبل تساوى اللون ،  
 $T$  عيار المحلول القياسى مقدرا بالجرام/ملل ،  
 $V_1$  حجم المحلول المدرس المأخوذ للقياس اللوني ( بالمليلتر ) .  
 ويعين هذا التركيز بالنسبة المئوية من العلاقة :

$$x = \frac{V T \times 100}{V_1}$$

حيث مقدار الوزن بالجرامات .  
 إن الطريقتين المذكورتين أعلاه مريعتان نظرا لأن تنفيذهما لا يتطلب أجهزة خاصة ، بيد أنهما تعطيان نتائج تقريبية .

طريقة التساوى : تعتمد هذه الطريقة على تطابق لون المحلول المدرس مع لون محلول ذى تركيز معلوم من المادة المراد تقديرها ( المحلول القياسى ) .  
 وهناك وسيلتان لإجراء التحليل اللوني بهذه الطريقة .

وتتلخص الوسيلة الأولى في مساواة لوني محلولين يحويان تركيزا مختلفا من المادة الملونة ، ويتم ذلك بتغيير سمك طبقتي هذين المحلولين بشرط أن تكون شدة الضوء المار خلالهما واحدة . أما النسبة بين سمكي الطبقتين وتركيزي المادة الملونة في المحلولين لحظة تساوى اللونين فتعطى بالمعادلة التالية :

$$\frac{b_1}{b_2} = \frac{C_2}{C_1}$$

حيث  $b_1$  سمك طبقة المحلول الذى يساوى تركيز المادة الملونة فيه  $C_1$  ،  
 $b_2$  سمك طبقة المحلول الذى يساوى تركيز المادة الملونة فيه  $C_2$  .



في لحظة تساوى اللونين تكون النسبة بين سمكى طبقتي المحلولين المقارنين عكس النسبة بين تركيزيهما .

وبناء على المعادلة السابقة ، نستطيع ، بعد قياس سمك طبقتي محلولين ملونين بلون واحد ، ومعرفة تركيز أحد المحلولين ، أن نحسب تركيز المادة الملونة في المحلول الآخر .

ونستخدم لقياس سمك الطبقة التي يمر الضوء خلالها أنابيب اختبار أو أسطوانات زجاجية كما تستخدم لهذا الغرض أجهزة خاصة تعطي قياسات أكثر دقة وتسمى بأجهزة قياس اللون colorimeters .

وحسب الوسيلة الثانية تتم مساواة لوني محلولين يحويان تركيزا مختلفا من المادة الملونة عن طريق إمرار حزمات ضوئية مختلفة الشدة خلال طبقتين متساويتي السمك من هذين المحلولين .

ويصبح لون المحلولين متساويا في هذه الحالة عندما تتساوى النسبة بين لوغاريتمى شدتي الحزمتين الضوئيتين الساقطتين مع النسبة بين تركيزي المحلولين :

$$\log \frac{I_0'}{I_0''} = \frac{C_1}{C_2}$$

حيث  $I'$  شدة الضوء الساقط على المحلول الذي يساوى تركيز المادة الملونة فيه  $C_1$  ،  
 $I''$  شدة الضوء الساقط على المحلول الذي يساوى تركيز المادة الملونة فيه  $C_2$  .

ففي لحظة تساوى لوني المحلولين المقارنين ، وعندما يتساوى سمك طبقتيهما أيضا يتناسب تركيزا المحلولين طردا مع لوغاريتم النسبة بين شدتي الضوء الساقط عليهما .

هذا وإن القياس حسب الوسيلة الثانية لا يتم إلا بواسطة الجهاز الضوئي لقياس اللون .

**طرائق التحليل اللوني الضوئي :** تعتمد جميع هذه الطرائق على مبدأ عام واحد هو أن الضوء يمر خلال إناء زجاجي مملوء بالمحلول الملون المدروس ، ثم يصل بعد مروره خلال المحلول إلى خلية ضوئية تتحول فيها الطاقة الضوئية إلى طاقة كهربائية . ويقاس التيار الكهربائي الناشئ عندئذ بواسطة جلفانومتر حساس (من

انحراف إبرته) . وكما أثبتت أبحاث ١ . ستوليتوف ، فإن شدة التيار الكهربائي الناشئ من تأثير الطاقة الضوئية على الخلية الضوئية يتناسب طرئاً مع شدة الإضاءة .

فلتعيين تركيز المادة المدروسة بهذه الطريقة - نقاس الكثافة الضوئية في كل من المحلول المدروس ( $D_{\text{med}}$ ) والمحلول القياسي ( $D_{\text{std}}$ ) ذى التركيز المعلوم وذلك عندما يكون سمك طبقة المحلول فيها واحداً .

ويحسب التركيز من العلاقة التالية :

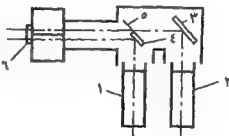
$$C_{\text{med}} = \frac{D_{\text{std}}}{D_{\text{med}}} C_{\text{std}}$$

هذا وتتميز الطرائق اللونية الضوئية في قياس شدة اللون بسرعتها وسهولتها ودقتها العالية .

## بند ١٢ - أجهزة قياس اللون

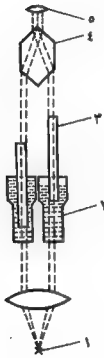
أجهزة قياس اللون البصرية : توجد عدة أنواع من أجهزة قياس اللون البصرية . وغالباً ما يستخدم منها جهاز قياس اللون ذو المرايا وجهاز قياس اللون بالغمر .

شكل ٩٨ . مخطط جهاز قياس اللون ذو المرايا :  
١ - أسطوانة تحوى المحلول القياسي ، ٢ - أسطوانة تحوى المحلول المدروس ، ٣ - مرآة ، ٤ - القسم من الزجاج الملط ببليقة عاكسة ، ٥ - القسم غير الملط ببليقة عاكسة ، ٦ - العين



جهاز قياس اللون ذو المرايا : يمثل الشكل ٩٨ مخطط جهاز قياس اللون ذو المرايا . يسكب في أسطوانتين زجاجيتين معايرتين حججان متباويمان من المحلولين

القياسي والمدروس وتغطي الاسطوانتان بحشوة خاصة تثبت عليها مرآتان ٣ و ٤ .  
يوجد فوق الأسطوانة الحاوية على المحلول القياسي زجاج يظل نصفه السفلي فقط بطبقة عاكسة بحيث إن حزمة الضوء المارة خلال المحلول القياسي الموجود في الاسطوانة ١ تنعكس عن المرآة ٤ فقط (الجزء السفلي من الزجاج) . ويتبع من ذلك أنه عندما ننظر من خلال العدسة العينية نشاهد في النصف السفلي من ساحة الرؤية الرؤية لونا يوافق لون المحلول القياسي .



شكل ٩٩ . مخطط جهاز  
قياس اللون  
:KOA-IM

- ١- مصدر الضوء ،
- ٢- عمودان ، ٣- زجاجان ، ٤- مرشور ، ٥- عينية

تنعكس حزمة الضوء المارة خلال المحلول المدروس الموجود في الأسطوانة ٢ عن المرآة ٣ ويشاهد عندئذ في النصف العلوي من ساحة الرؤية لون يوافق لون المحلول المدروس .

فإذا كان تركيز المادة الملونة في المحلولين القياسي والمدروس واحداً كان اللونان في النصفين العلوي والسفلي من ساحة الرؤية متساويين أيضاً . أما إذا اختلف التركيز في المحلولين المذكورين فإن اللون يختلف أيضاً .

ولجعل اللونين متساويين ، يفتح صنبور الأسطوانة الحاوية على المحلول الأكثر تركيزاً ويسكب منها السائل حتى يصبح اللونان في نصفي ساحة الرؤية متساويين . وبعد تساوي اللونين يعين سمك طبقتي السائلين بقراءة التدريجات المحفورة على الأسطوانتين . إن الدقة في قياس سمك طبقة السائل الملون ليست كبيرة في هذه الحالة . فلهصول على دقة أكبر يستخدم جهاز قياس اللون بالغمر .

جهاز قياس اللون بالغمر : يظهر على الشكل ٩٩  
مخطط جهاز قياس اللون KOA-IM المستخدم في

تعيين تركيز المحاليل الملونة حسب طريقة التساوى . وهو يتألف من خليتين زجاجيتين مملوءتين بمحلولين ملونين يغير فيهما عمودان زجاجيان متساويا الطول والكثافة .

يثبت العمودان الزجاجيان بحيث يكونان متوازيين تماما . وهما يدخلان إلى الخليتين حيث يمكن تحريكها رأسيا أى إلى الأعلى أو الأسفل .

تملأ إحدى الخليتين بالمحلول المدروس ، وتملأ الأخرى بالمحلول القياسى . ويحرك العمودين الزجاجيين رأسيا يمكن تغيير ارتفاع طبقتي المحلولين اللتين تمر خلالها الحزمة الضوئية . وبعد أن تمر كل حزمة ضوئية خلال المحلول الموجود في الخلية ثم تفترق قعر العمود الزجاجي المصقول ، تنكسر بواسطة موشور خاص وتسقط على القسم الموافق من ساحة الرؤية عند الناظر .

يحرك العمودان الزجاجيان بالنسبة إلى الاسطوانتين بواسطة مجموعة من المسننات وبمقايض خاصة . أما درجة انقار العمود الزجاجي في الخلية وكذلك الارتفاع ، المتعلق بذلك ، لطبقة المحلول التي تمر خلالها الحزمة الضوئية ، فقياس في هذا الجهاز قياسا دقيقا جدا بواسطة ورنية خاصة .

وبناء على نتائج القياس يحسب تركيز المادة المدروسة في المحلول من العلاقة التالية :

$$C_{\text{sol}} \times H_{\text{sol}} = C_{\text{stan}} \times H_{\text{stan}} ; C_{\text{sol}} = C_{\text{stan}} \times \frac{H_{\text{stan}}}{H_{\text{sol}}}$$

حيث  $C_{\text{sol}}$  تركيز المادة المراد تقديرها في المحلول المدروس ،

$C_{\text{stan}}$  تركيز هذه المادة نفسها في المحلول القياسى ،

$H_{\text{sol}}$  ارتفاع طبقة المحلول المدروس ،

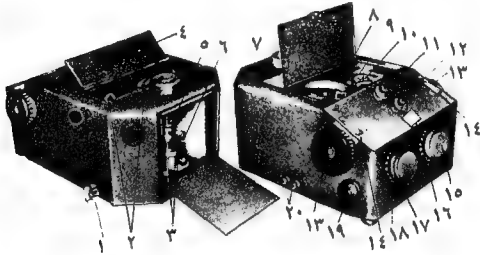
$H_{\text{stan}}$  ارتفاع طبقة المحلول القياسى .

ونجد الإشارة ، مع ذلك ، إلى أن درجة دقة القياس في جميع الطرائق البصرية للتحليل اللوني تعتمد إلى حد كبير على مهارة المحلل الكيميائي نفسه .

**الفوتومتر البصرى :** إن تعيين تركيز المحاليل الملونة بطريقة التساوى يمكن أن يتم اعتمادا على حجب الحزم الضوئية المارة خلال المحولين الملونين القياسى والمدرّوس . وترتبط الحواجب بأقراص حاسبة عليها لوحة تدريج تشير إلى قيم الكثافة الضوئية . ويشبه المخطط الضوئى لهذا الجهاز مخطط جهاز قياس اللون  $KO\lambda - 1M$  مع فارق واحد هو أن الحصول على إضاءة متساوية فى العينة لا يتم فيه بتحريك العمودين الزجاجيين ، وإنما بتغيير أبعاد الفتحة (بحجب الحزم الضوئية) . ويعمل على هذا المبدأ الفوتومتر الشامل الأغراض  $\Phi M-56$  . ونحسب نتائج التحليل من العلاقة المذكورة على الصفحة ٣٥٨ .

### بند ١٣ - أجهزة قياس اللون الضوئية

إن أكثر الأجهزة الكهربائية الضوئية لقياس اللون استخداما فى الوقت الحاضر هى الأجهزة الضوئية المزودة بجليتين ضوئيتين . وتقاس فى هذه الأجهزة شدة



شكل ١٠٠ . المظهر الخارجى لجهاز قياس اللون الضوئى  $\Phi\Theta K-M$  : ١ - فيشة التيار الكهربائى ، ٢ - مرشح ضوئى ، ٣ ، ٦ - مساران لضبط البؤرة ، ٤ - غطاء القسم المخصص للمرشحات الضوئية ، ٥ - مصباح كهربائى ، ٧ - غطاء القسم المخصص للخلايا ، ٨ - مقبض لفتح الستارة ، ٩ ، ١١ - علامات - ١٠ - حامل الخلايا ، ١١ - مصحح - ١٢ - كايخ الجلفانومتر - ١٣ - قرص ، ١٤ - لوحة القراءة ، ١٥ - مفتاح لتبديل المرشحات الضوئية ، ١٧ - مفتاح لضبط الدقيق ، ١٨ - مفتاح لضبط التقريب ، ١٩ - مفتاح التبديل ، ٢٠ - طرفا توصيل الجلفانومتر

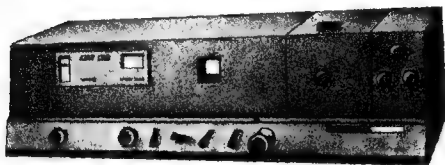
حزمتين ضوئيتين بعد مرورهما في آن واحد خلال المحلول والمذيب . وتستقبل الخليتان الضوئيتان حزمتي الضوء المختلفتي الشدة فتنشأ من جراء ذلك تيارات كهربائية ضوئية مختلفة الشدة تسجل بواسطة الجلفانومتر . وأحيانا يعادل تيار إحدى الخليتين مع تيار الخلية الثانية بواسطة وسائل خاصة ( كالحواجب ونظام المعادلة الكهربائية وغيرها ) . وهنا يلعب الجلفانومتر دور جهاز الصفر ، أى أن إبرته تشير لحظة تعادل التيارين إلى تدريجية الصفر .

يمثل الشكل ١٠٠ منظرا عاما لجهاز من هذا النوع يسمى  $\Phi\Xi K-M$  حيث تقاس فيه شدة الحزم الضوئية بواسطة خلايا ضوئية من السليوم . ويعمل هذا الجهاز على مبدأ تعادل شدة حزمتين ضوئيتين بواسطة حاجب ذى فتحة وإسفين ضوئى . هذا ويرفق بالجهاز كتيب يتضمن شرحا مفصلا حول تصميمه وكيفية استخدامه .

وتعمل حسب هذا المخطط الضوئى أجهزة ضوئية لقياس اللون أكثر حداثة من الجهاز السابق مثل  $\Phi\Xi K-H-57$  و  $\Phi\Xi K-56$  . ففي هذه الأجهزة مجموعة من تسعة مرشحات ضوئية ( light filters ) ذات نطاق ضيق ، الأمر الذى يوسع مجال استخدامها ويرفع من دقتها .

وهناك أجهزة أعقد من الأجهزة السابقة تسمى بالسبكتروفوتومترات (spectrophotometers) . ففي هذه الأجهزة لا يقتصر تعيين الكثافة الضوئية على المحاليل الممتصة في مجال الطيف المرئى وإنما يتعداه إلى تعيين هذه الكثافة للمحاليل غير الملونة الممتصة في مجال الطيف فوق البنفسجى وتحت الأحمر . وتتميز هذه الأجهزة في أنه يمكن بواسطتها تعيين درجة امتصاص الضوء الوحيد اللون ، أى الضوء الوحيد الطول الموجى . وتلقى السبكتروفوتومترات السوفيتية مثل  $C\Phi-4$  و  $C\Phi-4A$  و  $C\Phi-5$  و  $C\Phi-2$  و  $C\Phi-8$  و  $C\Phi-9$  و  $C\Phi-10$  و  $C\Phi-16$  وغيرها نجاحا رائعا وهى تستخدم على نطاق واسع . والسبكتروفوتومترات هى الأجهزة الوحيدة بين أجهزة قياس اللون الضوئية التى تؤمن أعلى دقة في القياس . ونعرض على الشكل ١٠١ أحدث جهاز بين هذه الأجهزة هو السبكتروفوتومتر  $C\Phi-16$  .

رسم المنحنى المعاير : عندما تجرى القياسات اللونية الضوئية بصورة دائمة ومستمرة ، فإنه من غير الملائم لتحديد تركيز المحلول المدروس أن يقارن كل مرة الامتصاص الضوئي لهذا المحلول بالامتصاص الضوئي للمحلول القياسي . والأفضل في هذه الحالة أن يرسم مسبقا ما يسمى بالمنحنى المعاير ( calibration curve ) . ويستعان لهذا الغرض بمجموعة من المحاليل القياسية المختلفة التركيز . وفي حال توفر مثل هذا المنحنى ، فإنه يكفي لتحديد تركيز المحلول المدروس قياس امتصاصه للضوء ثم إيجاد التركيز الموافق لقيمة هذا الامتصاص على المنحنى المعاير .

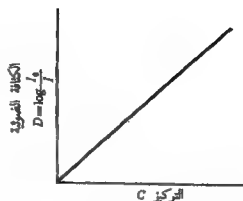


شكل ١٠١ . المظهر العام للبيكتروفوتومتر DU-16

ولرسم المنحنى المعاير ، نحضر مجموعة من المحاليل القياسية تحوى كميات مختلفة من المادة المدروسة . ففي البداية يحضر محلول قياسي يحوى كمية معينة تماما من هذه المادة ، ثم تنقل بالسحاحة إلى عدة دوارق حجمية سعة كل منها ١٠٠ ملل حجم مختلف من هذا المحلول القياسي والكواشف التى تكون مع المادة المدروسة مركبات ملونة . تخفف محتويات كل دورق حجمى بالماء المقطر ويكمل حجم المحلول حتى علامة التدرج . تقاس بواسطة جهاز قياس اللون الضوئي الكثافة الضوئية للمحاليل القياسية المحضرة وتنظم نتائج القياس على شكل جدول كما هو وارد أدناه :

٠	٤	٣	٢	١	رقم المحلول القياسي .....
					كمية المادة المدروسة بالمليجرامات
١٠	٨	٦	٤	٢	في ١٠٠ ملل من المحلول .....
١.٥	٠.٨	٠.٦	٠.٤	٠.٢	الكثافة الضوئية .....

يرسم ، بناء على النتائج  
الحاصلة ، المنحنى المعيار لعلاقة  
الكثافة الضوئية للمحلول بتركيزه  
(شكل ١٠٢) . ويتم ذلك على  
ورقة مليمتريّة حيث تدرج على محور  
السينات قيم تركيز المحاليل القياسية  
وعلى محور الصادات قيم الكثافة  
الضوئية لهذه المحاليل . ثمّ ترسم من  
النقاط المعينة على المحورين خطوط  
موازية لكل محور ، فتتقاطع هذه



شكل ١٠٢ . المنحنى المعيار لعلاقة  
الكثافة الضوئية بتركيز المادة الملونة

الخطوط في نقاط توصل فيما بينها بخط واحد يكون هو المنحنى المعيار.

## د - الأعمال المخبرية

### بند ١٤ - تقدير كمية أيونات الحديدك بطريقة المطابقة (المعايرة اللونية)

يقوم التقدير اللوني لأيونات الحديدك على تفاعلها مع الأيونات  $\text{NCS}^-$  حيث  
ينجم عن ذلك ظهور معقدات من الحديد والثيوسيانات وهذه المعقدات تلون  
المحلول بلون أحمر دموي يشتد كلما ازدادت كمية الأيونات  $\text{Fe}^{3+}$  في المحلول . ومن  
عيوب هذه الطريقة أن تركيب المعقدات قد يختلف تبعاً لكمية الأيونات  $\text{NCS}^-$  في  
المحلول (راجع الجزء الأول « التحليل الكيفي » الباب الرابع ، بند ٢٥ ) .

إن هذا التفاعل حساس جداً ، وهو يسمح بتعيين الحديد عندما تبلغ كميته في  
المحلول ١٠-٧٠ جم/ملل .

وإذا أضفنا إلى المحلول الحاوي على ثيوسيانات الحديد قليلاً من الكحول  
الايسواميلي وحررنا المخلوط جيداً نرى أن ثيوسيانات الحديد يذوب في الكحول .  
والكحول الايسواميلي لا يمتزج مع الماء ، لذا تطفو الطبقة الملونة على السطح .



وعادة ما يكون حجم الكحول المضاف قليلا . وعليه يكون تركيز ثيوسيانات الحديد فيه أكبر بكثير منه في المحلول المائي كله مما يجعل حساسية الطريقة تزداد أثناء القياس اللوني للمحلول الكحولى .

**الكواشف :** تحتاج عملية القياس إلى الكواشف التالية :

محلول قياسي من ملح الحديد يحوى ٠,١ ملجم/ملل من  $Fe^{3+}$ .

محلول من ثيوسيانات الأمونيوم تركيزه ٢٥٪ .

حمض نيتريك كثافته ١,١٥ جم/سم<sup>٣</sup> .

كحول أيسواميل .

تحضير محلول قياسي من ملح الحديد : تؤخذ وزنة قدرها ٠,٨٦٤ جم من شب الحديد الأمونيومى النقي كيميائيا وتذاب في الماء ، ويحمض المحلول بـ ٤ - ٥ ملل من حمض الكبريتيك ذى الكثافة ١,٨٤ جم/سم<sup>٣</sup> ويكبل الحجم بالماء المقطر حتى ١ لتر ثم يخفف المحلول جيدا . تنقل ١٠ ملل من المحلول الناتج إلى دورق حجمى سعته ١٠٠ ملل حيث تخفف هناك بالماء المقطر . عندئذ يمتلئ بالمليتر الواحد من المحلول المخضر بهذه الطريقة على ٠,١ ملجم من الحديد . هذا ولا يصلح المحلول المذكور للاستعمال إلا يوم تحضيره فقط .

طريقة العمل : ينقل بالماصة إلى كأس سعته ١٠٠ ملل ٣ - ٥ ملل من المحلول المراد تحليله ، ويضاف إليها ٥٠ ملل من الماء المقطر و ٠,٥ ملل من حمض النيتريك ذى الكثافة ١,١٥ جم/سم<sup>٣</sup> . يغلى المحلول حوالى دقيقتين ثم يترك ليبرد . ينقل المحلول الناتج إلى أسطوانة مدرجة سعته ١٠٠ ملل ومزودة بسدادة مسفرة حيث يضاف إليه ٥ ملل من محلول  $NH_4NCS$  ذى التركيز ٢٥٪ و ١٠ ملل من الكحول الايسواميل ، ثم يخفف المحلول جيدا .

تؤخذ أسطوانة مدرجة أخرى كالأسطوانة السابقة تماما ويسكب فيها ٥٠ ملل من الماء المقطر ثم يضاف إليها ٥ ملل من محلول  $NH_4NCS$  ذى التركيز ٢٥٪ و ١٠ ملل من الكحول الايسواميل ويخفف المحلول جيدا . يضاف إلى هذا المحلول ، الحاوى على جميع الكواشف المستخدمة في هذه العملية ، باستثناء

الحديد ، من سحاحة ميكروثية مع التحريك المستمر نقطة فنقطة من المحلول القياسي للملح الحديد إلى أن يصبح لون الطبقة الكحولية في هذا المحلول مماثلاً للون الطبقة الكحولية في الأسطوانة الحاوية على المحلول المراد تحليله .

**حساب نتيجة التحليل :** إذا علمنا كمية المحلول القياسي للملح الحديد المضافة من السحاحة الميكروثية استطعنا حساب كمية الحديد في المحلول المراد تحليله .  
ويعبئ تركيز أيونات الحديد (بالجرام/لتر) من العلاقة التالية :

$$C_{Fe} = \frac{VT_{Fe}}{V_1} \times 1000$$

حيث  $V$  حجم المحلول القياسي للملح الحديد المضاف من السحاحة الميكروثية .  
مقدراً بالمليتر ،

$T_{Fe}$  عيار المحلول القياسي للملح الحديد ، مقدراً بالجرام/مليتر ،

$V_1$  الحجم المأخوذ للعملية من المحلول المراد تحليله ، مقدراً بالمليتر .

### بند ١٥ - تقدير كمية التيتانيوم

يعتمد تقدير كميات ضئيلة من التيتانيوم بالطريقة اللونية الضوئية على تفاعل أيونات التيتانيوم مع فوق أكسيد الهيدروجين حيث يتكون من جراء ذلك مركب معقد ملون بلون أصفر (راجع الجزء الأول «التحليل الكيفي» الباب الرابع ، بند ٣١) .

إن هذا التفاعل حساس جداً ، ويسمح بتقدير التيتانيوم عندما لا يتجاوز تركيزه  $10^{-5}$  جم/مل .

ومن عيوب هذه الطريقة أن ازدياد قيمة الـ  $pH$  يؤدي إلى تشكل مركبات غير ملونة ، كما أن وجود أيونات الكبريتات في المحلول يضعف اللون الأصفر ، أضف إلى ذلك أن الفلوريدات والفوسفات والأيونات الملونة كأيونات الحديد والنحاس والكوبلت والنيكل وبعض العناصر الأخرى تعرقل هي الأخرى عملية التقدير .

**الكواشف :** تحتاج العملية إلى الكواشف التالية :

محلول قياسي من كبريتات التيتانيوم يحوى ٠,١ ملجم/ملل محسوبة على أساس  $TiO_2$ .

محلول من حمض الكبريتيك تركيزه ٢ ع.

محلول من فوق أكسيد الهيدروجين تركيزه ٣٪.

بيروكسيد البوتاسيوم .

حمض الفوسفوريك ذو الكثافة ١,٧ جم/سم<sup>٣</sup>.

تحضير محلول قياسي من كبريتات التيتانيوم : تؤخذ وزنة قدرها ٠,١ جم من ثاني أكسيد التيتانيوم النقي كيميائيا وتصر في بوتقة مع ٤ - ٥ جم من بيروكسيد البوتاسيوم. تذاب الصهارة الناتجة في ٢٠٠ ملل من حمض الكبريتيك المخفف ( ١ : ١ ) ثم يخفف المحلول بالماء المقطر حتى ١ لتر ، فيحصل عندئذ على محلول تركيزه ٢ ع تقريبا بالنسبة إلى حمض الكبريتيك . يخض المحلول الناتج جيدا ، فيكون كل ميليلتر منه موافقا لـ ٠,١ ملج من  $TiO_2$ .

**طريقة العمل :** يضاف إلى المحلول المدروس الحاوى على أيونات التيتانيوم ، والموجود في دورق حجمي سعته ٢٥ ملل بضع نقاط من محلول فوق أكسيد الهيدروجين ذى التركيز ٣٪ ، ثم يكمل الحجم في الدورق حتى علامة التدرج بمحلول من حمض الكبريتيك تركيزه ٢ ع . وبعد ذلك تعين الكثافة الضوئية  $D$  للمحلول بواسطة جهاز قياس اللون الضوئي مستخدمين لهذا الغرض مرشحا ضوئيا يبلغ نطاق إمراره ٤٠٠ - ٥٠٠ نانومتر . ومن الممكن إجراء القياس إما بمقارنة لون المحلول الناتج بلون المحلول القياسي في جهاز قياس اللون بالفتر أو بالاستعانة بطريقة المعايرة اللونية (راجع بند ١١) .

وينصح بتقادم وجود فائض كبير من فوق أكسيد الهيدروجين نظرا لأن الأخير يتفكك معطيا غاز الأكسجين ، الذى تتوضع عندئذ فقاعاته على جدران الخلية مما يؤدي إلى ارتكاب خطأ عند قياس الكثافة الضوئية للمحلول .

وفى حال وجود أيونات الحديدك تضاف إلى كل من المحلول المدروس والمحلل القياسى ٥ نقاط من حمض الفوسفوريك بغية حجب أيونات الحديد التى تعيق تعيين التيتانيوم .

هذا وتحسب كمية التيتانيوم من المنحنى المعاير الذى يرسم اعتمادا على سلسلة من المحاليل القياسية المخضرة من المحلول القياسى الأسمى (راجع بند ١٣) .

حساب نتيجة القياس : إذا علمنا كمية ثافى أكسيد التيتانيوم  $A$  (بالمليجرامات) التى نحصل عليها من المنحنى المعاير ، استطعنا حساب النسبة المئوية للتيتانيوم ( $x$ ) :

$$x = \frac{A \times 100}{a}$$

حيث  $a$  = وزنة العينة المدروسة مقدرة بالمليجرامات .  
وعندما يتم التحليل فى جهاز قياس اللون بالغمر تحسب النتيجة من العلاقة الواردة فى بند ١٢ .

## الباب السابع

### مبادئ معايرة المحاليل اللامائية

#### بند ١ - مفهوم المحاليل اللامائية

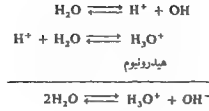
يلجأ الكيميائيون إلى المذيبات اللامائية عند التعامل بمواد لا تذوب في الماء أو تتفكك فيه أو تكون معه مستحلبات ثابتة لا تترقق .

ولإذابة مختلف المواد في المذيبات اللامائية ، يستعان غالباً بكل من حمض الخليك اللامائي ورابع كلوريد الكربون والكلورفورم والاسيتونتريل والجليكول والكحول الأثيل والديوكسان والأسيتون والميثيل إيثيل كيتون والبيردين والأثيلين ثنائي الأمين والنشادر السائل وثنائي ميثيل فوراميد وغيرها .

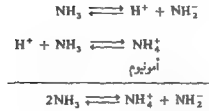
وبناء على نظرية التفكك الألكتروليتي ، فإن المواد الذوابة في الماء تتعرض بهذه الدرجة أو تلك إلى تفكك ألكتروليتي . وتسمى الألكتروليتات التي تتفكك في المحاليل المائية مكونة أيونات الهيدروجين  $H^+$  أو أيونات الهيدرونيوم  $H_3O^+$  بالأحماض ، بينما تسمى الألكتروليتات التي تكون في المحاليل المائية أيونات الهيدروكسيل بالقواعد . ويؤدي تفاعل أيونات الهيدروجين مع أيونات الهيدروكسيد إلى ظهور جزيئات محايدة من الماء .

وطبيعي أن نتساءل : هل تنطبق التعاريف المذكورة أعلاه على المحاليل اللامائية ؟ فقد ثبت في الوقت الحاضر أنه يوجد ، إلى جانب الماء ، عدد كبير من المذيبات العضوية واللاعضوية التي تعطى نتيجة التفكك أيونات تشبه بطبيعتها الأيونات المتكونة أثناء التفكك الألكتروليتي للماء .

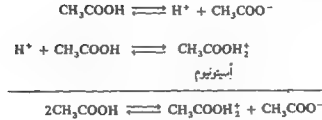
أمثلة : تفكك الماء :



تفكك النشادر السائل :



تفكك حمض الخليك اللامائي :



تكوّن أيونات الهيدروجين ، بفضل قدرتها على الارتباط مع جزيئات المذيبات في المحاليل ، أيونات موجبة متداوية . فهي تكون في الماء أيونات الهيدرونيوم  $\text{H}_3\text{O}^+$  وفي النشادر السائل أيونات الأمونيوم  $\text{NH}_4^+$  وتكون مع جزيئات حمض الخليك أيونات الأستونيوم  $\text{CH}_3\text{COOH}_2^+$  ومع جزيئات البيريدين أيونات البيريدينيم  $\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+$  وهلم جرا .

وهذا يعني أن أيونات الأمونيوم تسلك في النشادر السائل سلوكاً مماثلاً لسلوك أيونات الهيدرونيوم في المحلول المائي . فثلاً يسلك كلوريد الأمونيوم  $\text{NH}_4\text{Cl}$  المذاب في النشادر السائل سلوك  $\text{HCl}$  المذاب في الماء ، أى أنه يعتبر حمضاً قوياً هناك . ويسلك أميد البوتاسيوم  $\text{KNH}_2$  في النشادر السائل سلوكاً مماثلاً لسلوك  $\text{KOH}$  في

الخلول المائي ، أى أنه يعتبر قاعدة قوية هناك . وتظهر خواص قاعدية واضحة عند أسيتات الصوديوم  $\text{CH}_3\text{COONa}$  المذابة في حمض الخليك اللامائي .

ويمكن إثبات ذلك بأن  $\text{KOH}$  و  $\text{KNH}_2$  و  $\text{CH}_3\text{COONa}$  تسلك بالنسبة إلى دليل الفينولفثالين في الأوساط الموافقة سلوك المواد القلوية ، فهي تعادل الأحماض وتتمتع بموصلية كهربائية عالية وغير ذلك . ويسلك كل من  $\text{HCl}$  و  $\text{NH}_4\text{Cl}$  وما شابهها في الأوساط المناسبة سلوك الحمض بالنسبة إلى الأدلة ، فهي تعادل القواعد وتتمتع بموصلية كهربائية عالية وغير ذلك .

إذن ، فالخواص الحمضية ليست وفقا على المركبات التي تحتوى على أيونات الهيدروجين كما أن الخواص القاعدية ليست مقتصرة على المركبات الحاوية على أيونات الهيدروكسيل فقط ، بل إن هناك مواد أخرى تتمتع بهذه الخواص أيضا .

مقارنة بعض تفاعلات التعادل الجارية في المحاليل المائية بتفاعلات مماثلة لها تجرى في الأوساط اللامائية : يتضح التشابه بين تفاعلات التعادل في كل من الماء والنشادر السائل وحمض الخليك اللامائي من مقارنة التفاعلات التالية :

في الماء :

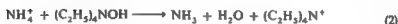


هيدروكسيد

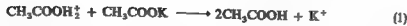
رباعي اثيل الأمونيوم



في النشادر السائل :



في حمض الخليك اللامائي :



## بند ٢ - المفهوم الحديث للأحماض والقواعد والأملاح

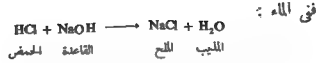
تعزى حمضية المحاليل وقلوبتها إلى وجود : (أ) أيونات الهيدروجين أو الهيدروكسيل في المحلول المائي ؛ (ب) أيونات الأمونيوم أو أيونات الأميد في النشادر السائل ؛ (ج) أيونات الاستينيوم أو أيونات الأسيتات في حمض الخليك اللامائي .

وبمقتضى ذلك ، فإن أيونات الهيدروجين تتعادل بأيونات الهيدروكسيل في وسط مائي ، وتتبادل أيونات الأمونيوم بأيونات الأميد في وسط من النشادر السائل ، كما يمكن أن تتبادل أيونات الاستينيوم بأيونات الأسيتات في حمض الخليك اللامائي . وبإمكان قاعدة قوية كهيدروكسيد رباعي اثيل الأمونيوم أن تعادل أيونات الهيدروجين في المحاليل المائية وأيونات الأمونيوم في النشادر السائل وأيونات الاستينيوم في حمض الخليك اللامائي . كما أن الأحماض القوية كحمض فوق الكلوريك تستطيع معادلة أيونات الهيدروكسيل في المحاليل المائية وأيونات الأميد في النشادر السائل وأيونات الأسيتات في حمض الخليك اللامائي .

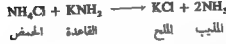
إذن ، ففي الأمثلة المذكورة أعلاه يكون  $\text{KNH}_2$  في النشادر السائل قاعدة قوية بقدر ما أن  $\text{KOH}$  قاعدة قوية في المحلول المائي . ويكون  $\text{CH}_3\text{COOK}$  في حمض الخليك اللامائي قاعدة قوية مثل  $\text{KNH}_2$  في النشادر السائل و  $\text{KOH}$  في المحلول المائي .

ويرافق الكثير من تفاعلات تعادل الأحماض والقواعد في مختلف المذيبات تشكل جزيئات من المذيب المعنى .

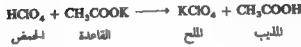




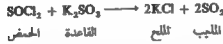
وفى النشادر السائل :



وفى حمض الخليك اللامالى :



وفى ثانى أكسيد الكبريت السائل :



وبناء على ذلك ، فإن  $\text{KNH}_2$  فى النشادر السائل و  $\text{CH}_3\text{COOK}$  فى حمض الخليك اللامالى و  $\text{K}_2\text{SO}_3$  فى ثانى أكسيد الكبريت السائل ليست أملاحا مثلا أن  $\text{KOH}$  ليس ملحاً فى المحلول المائى .

إذن ، فالأملاح هى تلك الألكتروليتات التى لا تشكل أيونات مماثلة لأيونات المذيب . وعليه فإن  $\text{NH}_4\text{Cl}$  الذى يعتبر ملحاً فى المحلول المائى ، ليس ملحاً فى النشادر السائل مثلاً أن  $\text{NaF}$  ليس ملحاً فى فلوريد الهيدروجين السائل .

أما الأحماض أو القواعد ، فهى مركبات كيميائية تعطى كاتيونات أو أنيونات مماثلة لكاتيونات وأنيونات المذيب .

فمثلاً ، يتفكك النشادر السائل معطياً الأيونات (  $\text{NH}_2^-$  و  $\text{NH}_4^+$  ) . إذن فالحمض هنا هو  $\text{NH}_4\text{Cl}$  الذى يعطى كاتيونات الأمونيوم (  $\text{NH}_4^+$  ) ، أما القاعدة فهى  $\text{KNH}_2$  الذى يعطى الأيونات  $\text{NH}_2^-$  .

يتبع من هنا أن الأحماض والقواعد مع ما تتصف به من خواص مميزة لا توجد فقط فى المحاليل المائية ، التى تنشأ فيها حالة من التوازن الدينامى بين أيونات الهيدروجين وأيونات الهيدروكسيل ، وإنما توجد أيضاً فى المحاليل اللامائية حيث لا يتوفر مثل هذا التوازن .

اذن ، فإن تعريف الأحماض والقواعد بأنها الكتروليتات تنفك معطية أيونات من الهيدروجين أو الهيدروكسيل ليس كافيا لكي يسرى على المحاليل الالامائية .

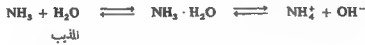
### بند ٣ - تأثير المذيب على خواص المادة المذابة .

تسللك بعض المواد سلوك الأحماض : مذيب ما وسلوك القواعد في مذيب آخر . وهنالك مركبات تتصرف كقواعد في بعض الأوساط وكأحماض في أوساط أخرى . وأخيرا يصادف أن بعض المواد تظهر خواص حمضية أو قاعدية في المحاليل الالامائية بالرغم من أن معلوماتنا العادية عنها تؤكد أنها لا تمت بصلة إلى الأحماض والقواعد .

إن سلوك هذه المادة أو تلك في المحلول لا يتعلق بخواصها فحسب ، بل ويتعلق بخواص المذيب المعنى أيضا .

تصنيف المذيبات حسب خواصها في أخذ ومنح البروتونات : يميز تبعاً للخواص الحمضية القاعدية بين المذيبات التالية :

(أ) المذيبات الأمفوتيرية أو الأمفيبوتية (المذيبات المذبذبة) ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) ، ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  وغيرها) . وهى مواد ذات طابع أمفوتري (أى مذذب) تلعب دور القواعد بالنسبة إلى الأحماض ودور الأحماض بالنسبة إلى القواعد . تتميز جزيئات المذيبات الأمفوتيرية (المذبذبة) بقدرتها على منح بروتوناتها (مانحة البروتون) وأخذ بروتونات أخرى (أخذة البروتون) . فماء  $\text{H}_2\text{O}$  ، مثلاً ، يعطى البروتونات لكل من  $\text{NH}_3$  و  $\text{N}_2\text{H}_4$  و  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  ويأخذ البروتونات من  $\text{HCl}$  و  $\text{H}_2\text{SO}_4$  :



وهنا تلعب جزيئات الماء دور المانح للبروتونات ،



وهنا تعتبر جزيئات الماء بمثابة آخذ أو متقبل للبروتونات .

(ب) المذيبات الحمضية أو المانحة للبروتونات (  $\text{HCOOH}$  و  $\text{H}_2\text{SO}_4$  و  $\text{HF}$  ) و  $\text{CH}_3\text{COOH}$  وغيرها ) . وهى مواد ذات طابع حمضى .

تتميز جزيئات المذيبات الحمضية بميلها غالبا إلى منح بروتوناتها بيد أنها تأخذ البروتونات من جزيئات الأحماض القوية . فمثلا ، يعطى  $\text{CH}_3\text{COOH}$  البروتونات إلى القواعد الضعيفة والقوية (كالنشادر والبيريدين وهيدروكسيد رباعى ائيل الأمونيوم وغيرها ) ويأخذ البروتونات من الأحماض (  $\text{HCl}$  و  $\text{HI}$  و  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ) :



وهنا يظهر  $\text{CH}_3\text{COOH}$  خواص حمضية حيث يلعب دور المانح للبروتونات . وتظهر الخواص القاعدية عند  $\text{CH}_3\text{COOH}$  لدى تفاعله مع حمض يوديد الهيدروجين حيث يلعب هنا دور الآخذ أو المتقبل للبروتونات :



(جـ) المذيبات القاعدية أو المتقبلة للبروتونات (  $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$  ،  $\text{N}_2\text{H}_4$  ،  $\text{NH}_3$  ) وغيرها ) . وهى مواد ذات طابع قاعدى .

تتميز جزيئات المذيبات القاعدية بألفة ( affinity ) واضحة نحو البروتون ، لذا فهى تستطيع ضم البروتونات . ولا تستطيع انتزاع البروتونات من جزيئات المذيب القاعدى سوى جزيئات القواعد القوية جدًا .

( د ) المذيبات اللابروتونية الحاملة (  $\text{C}_6\text{H}_6$  و  $\text{C}_6\text{H}_{12}$  و  $\text{CCl}_4$  وغيرها ) . وهى مواد ذات طابع محايد . فجزئياتها لا تستطيع منح أو أخذ البروتونات . لا تتفكك جزيئات المذيبات المحايدة (اللابروتونية) ، كما أن الأحماض أو القواعد المذابة فى هذه المذيبات لا تتفكك إلى أيونات أو قد تتفكك بنسبة ضئيلة .

وكما اشدتد الخواص القاعدية للمذيب ازداد تأثيره على الأحماض الضعيفة . فنرى ، مثلا ، أن حمض البروسيك ، الذى يعتبر حمضا ضعيفا جدا فى المحلول المائى ، يصبح فى النشادر السائل قويا كقوة حمض النيتريك فى المحلول المائى .

وكلما اشتدت الخواص الحمضية للمذيب ازداد تأثيره على القواعد الضعيفة .  
فدى - مثلا - أن الأثيلين - الذى يعتبر قاعدة ضعيفة فى الماء - يظهر خواص  
قاعدية قوية فى وسط من حمض الخليك اللامالى . وحتى حمض الكربليك  
(الفنول) يسلك كقاعدة واضحة فى فلوريد الهيدروجين السائل .

بيد أن مفهوم المذيب «المتقبل للبروتونات» أو «المانح للبروتونات» يجب النظر  
إليه كمفهوم نسبي فقط . ففى الماء يكون حمض الخليك مانحا للبروتون :



ويكون متقبلا للبروتون فى فلوريد الهيدروجين السائل :



إن سلوك مادة ما فى المحلول يتعين «بألقها إلى البروتون» . ففى جملة من المواد  
المتفاعلة فيما بينها ، يكون الحمض هو المادة التى تربط البروتون ربطا أقل متانة منه  
عند المواد الأخرى . أما القاعدة فهى المادة التى تتميز بألفة أكبر إلى البروتون .  
ويمكن ترتيب بعض المواد من حيث طاقة ألقها إلى البروتون (كيلو/سعر/مول)  
حسب السلسلة التالية :



ويظهر من هنا أن القاعدة الأقوى هى الأيونات  $\text{NH}_2^-$  التى تتفوق على أيونات  
الهيدروكسيل من حيث قوة ألقها إلى البروتونات .

وتتعلق قدرة المادة المذابة على منح أو أخذ البروتونات بطبيعة المذيب .

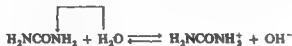
وهكذا نرى أن القدرة على منح البروتونات عند بعض المواد المذابة فى مذيب  
محاييد كالبيترول مثلا تتضاءل حسب الترتيب التالى :  $\text{HCl}$  ،  $\text{CCl}_3\text{COOH}$  ،  
،  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ،  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$  ،  $\text{HCOOH}$  ،  $\text{CH}_2\text{ClCOOH}$  ،  $\text{CHCl}_2\text{COOH}$

تحتوى محاليل الألكتروليتات في المذيبات اللامائية السائلة ، بالإضافة إلى الأيونات العادية ، على أيونات وجزيئات أخرى تتكون من جراء تفاعل المادة المذابة مع المذيب . وينعكس تأثير الخواص الذاتية للمذيب على كل من الموصلية الكهربائية للألكتروليتات وحالة الأيونات في المحلول واتجاه التفاعلات والخواص الكيميائية للمادة المذابة وغيرها .

إن ما يستحق الاهتمام في المحاليل اللامائية لبعض المواد هو ظهور خواص غير عادية تختلف عن خواص هذه المواد في المحاليل المائية .

فالبولينا ( urea ) ، مثلا ، تتمتع في المحاليل المائية بخواص قاعدة ضعيفة جدا ولكنها تسلك سلوك الحمض في النشادر السائل وسلوك قاعدة أقوى في حمض الخليك اللامائي . إذن تستطيع البولينا التي تتفاعل كقاعدة ضعيفة في المحاليل المائية أن تتفاعل مع القواعد في النشادر السائل ومع الأحماض في حمض الخليك اللامائي .

ويفسر هذا السلوك غير العادي للبولينا في مختلف المذيبات بأن الماء يعتبر مانحا للبروتونات ، أما النشادر السائل فيعتبر مذيبا متقبلا للبروتونات وهو يظهر ميلا واضحا لأخذ البروتونات من البولينا :



ويعتبر حمض الخليك اللامائي مانحا للبروتونات بالنسبة إلى المواد التي يتبرع منها الماء البروتونات ، كما يعتبر فلوريد الهيدروجين السائل في هذه الحالة مانحا للبروتونات بدرجة أكبر منها عند حمض الخليك . ولهذا فإن البولينا والأمينات الأخرى وكذلك الكحولات وحتى حمض الخليك وحمض الفورميك والفنولات ، التي تتصرف جميعها كأحماض في المحاليل المائية ، تلعب دور القواعد في فلوريد الهيدروجين السائل :



إذن ، فقوة أية قاعدة تزداد بازدياد حمضية المذيب ، كما أن قوة أى حمض تزداد بازدياد قاعدية المذيب أيضاً . وترتبط قوة القاعدة أو الحمض بالقيمة العددية لثابت العزل الكهربائي للمذيب ( dielectric constant ) . وأخيراً تتعين قوة الحمض أو القاعدة إلى حد كبير بالحاصل الأيوني ( ثابت التفكك البروتوني الذاتي autoprotolysis ) للمذيب  $K_s$  ، أما مدى سلم الـ pH للمذيب المعنى فيتوقف على دليل ثابت التفكك الذاتي  $pK_s$  :

$$[H_3O^+][OH^-] = K_w \text{ ( للماء )}$$

$$[H_2M^+][M^-] = K_s \text{ ( للمذيب HM )}$$

$$pK_s = -\log K_s$$

$$pK_w = -\log K_w = -\log 10^{-14} = 14 \text{ ( للماء )}$$

$$pK_s = -\log K_s = -\log 10^{-10} = 10 \text{ ( } H_2F_2 \text{ )}$$

$$pK_s \text{ (أسيتونيتريل)} = 32.52 ; pK_s (C_2H_5OH) = 19.14$$

**فعل المفاضلة والتسوية عند المذيبات :** بالإضافة إلى التصنيف المذكور أعلاه حسب خواص منح أو أخذ البروتونات ، تصنف المذيبات اللامائية حسب درجة تأثيرها على قوة الأحماض والقواعد والأملاح وحسب قدرتها على تغيير النسب في قوة الألكتروليتات بالمقارنة مع نسبها في المحاليل المائية . وهنا يميز بين المذيبات التي تسوى مجموعة معينة من الألكتروليتات (levelling solvents) والمذيبات التي تفاضل بين هذه الألكتروليتات ( differentiating solvents ) .

تنتمى إلى مذيبات التسوية المذيبات التي تتساوى فيها قوة الأحماض أو القواعد . ففري ، مثلاً ، أن جميع الأحماض تصبح متساوية القوة في النشادر السائل بينما تتساوى القواعد ، كقاعدة عامة ، في محاليل حمض الخليك اللامائي .

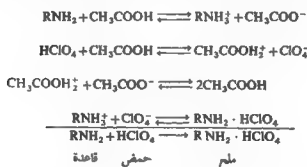
وتنسب إلى مذيبات المفاضلة المذيبات التي تظهر فيها اختلافات كبيرة في قوة الأحماض أو القواعد . وكل مذيب يتمتع إلى حد ما بخواص مفاضلة ومساوية بالنسبة إلى مجموعات معينة من الألكتروليتات .

وتتضح بفضل أثر المقاضلة المزية الأساسية لاستخدام المحاليل اللامائية . وهي تتلخص في أنه يمكن في وسط من هذه المحاليل أن تعاير بالمفاضلة (فرزا) مخاليط متعددة المكونات من مواد لا يمكن معايرتها في المحاليل المائية . فمثلاً يمكن في المحاليل اللامائية أن تعاير فرزا مخاليط ثنائية وثلاثية ورباعية وخماسية وسداسية المكونات من وزنة واحدة من العينة المدروسة .

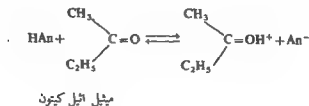
#### بند ٤ - المعايرة الحمضية القاعدية في المحاليل اللامائية

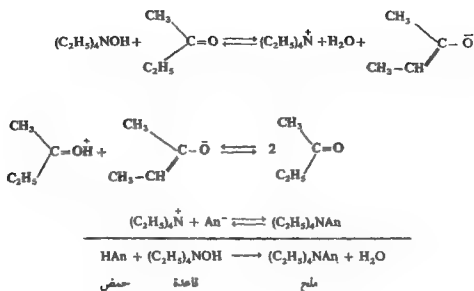
يمكن ، اعتماداً على تأثير المذيبات اللامائية على خواص الألكتروليتات المذابة ، أن تجري في محاليل لامائية المعايرة الحمضية القاعدية لمواد لا تعاير في المحاليل المائية .

ويمكن تمثيل العمليات الجارية أثناء معايرة القواعد بالأحماض في وسط المذيبات المانحة للبروتونات بالمعادلات التالية ( R - شق المركب العضوى ) :



أما العمليات الجارية أثناء معايرة الأحماض بالقواعد في المذيبات اللامائية فتمثل بالمعادلات التالية ، وذلك أثناء المعايرة في وسط من الميثيل اثيل كيتون :





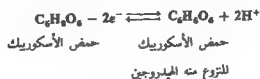
### بند ٥ - معايير الأكسدة والاختزال في المحاليل اللامائية

بالإضافة إلى المعايرة الحمضية القاعدية ، يمكن أن تجرى في المحاليل اللامائية معايرة المؤكسدات والمختزلات أيضاً . ويوجه اهتمام خاص هنا حول المعايرة في أوساط لامائية لمواد لا تذوب في الماء ، أهمها المركبات العضوية .

وتجرى المعايرة اللامائية للمؤكسدات والمختزلات في وسط من حمض الخليك اللامائي كما تستخدم لهذا الغرض بعض المذيبات العضوية التي لا تتأثر بالمؤكسدات والمختزلات .

تستخدم محاليل البرمنجنات والكرومات وأندريد الكروميك ومركبات الرصاص الرباعي التكافؤ (رباعي أسيتات الرصاص) وغيرها كمواضع مؤكسدة أثناء المعايرة في الأوساط اللامائية ، بينما تستخدم مركبات الكروم الثنائي التكافؤ ومركبات التيتانيوم الثلاثي التكافؤ وبعض المركبات العضوية كمواضع مختزلة .

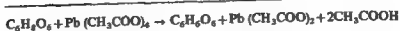
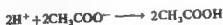
ويمكن تمثيل تفاعلات الأكسدة والاختزال التي تجرى أثناء هذه المعايرة بالمعادلات التالية :







ويباع أسيتات الرصاص



## بند ٦ - طرائق تقدير الأملاح في المحاليل اللامائية

يسهل في المحاليل اللامائية تقدير أملاح الأحماض العضوية واللاعضوية كل على حدة أو في مخاليط منها وكذلك مخاليط الأملاح مع الأحماض أو القواعد.

معايرة الأملاح في حمض الخليك اللامائي : يمكن أن يعاير العديد من أملاح الأحماض العضوية واللاعضوية (الأسيتات مثلاً) كقواعد في وسط حمض الخليك اللامائي ، وذلك بواسطة حمض فوق الكلوريك :



أما الأملاح الأخرى فيمكن أن تحول بفعل أسيتات الزئبق والرصاص والباريوم إلى أسيتات تسلك سلوك القواعد في حمض الخليك اللامائي :



حمض

قاعدة

ثم تعاير هذه الأسيتات بـحمض فوق الكلوريك .

وبهذه الطريقة يمكن تقدير كمية مختلف الأملاح ، مع أن مخاليطها تعاير بصورة منفصلة في حالات خاصة فقط .

معايرة الأملاح في وسط من الجليكول : تعتمد هذه الطريقة على ترسيب أيونات الفلز أولاً على شكل أكاسيد أو هيدروكسيدات أو كربونات ، ومن ثم إذابة الراسب في حمض الخليك اللامائي . ييخر محلول الأسيتات المتكون ،

ويذاب الناتج في الجليكول ( $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ) والكحول البروبيل ( $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ ) ، ثم يعاير بمحلول فوق الكلوريك أو كلوريد الهيدروجين المذابين في المذيب نفسه .

ويمكن تبيان عملية معايرة الأملاح في وسط الجليكول بالمعادلات التالية :



هذا ولا يمكن استخدام الطريقة المذكورة أعلاه من أجل معايرة الأملاح في المخاليط دون أن يتم فصل هذه الأملاح مسبقاً .

المعايرة التفاضلية (المتصلة) للأملاح في المخاليل اللامائية : تم في معهد منديليف لل تكنولوجيا الكيميائية في موسكو إعداد سلسلة من الطرائق الجديدة في القياسات الكمية للأملاح ومخاليطها المتعددة المكونات مع أملاح وأحماض وقواعد أخرى . فبواسطة هذه الطرائق يمكن تفاضلياً تقدير مختلف المكونات الموجودة في المخاليط وذلك من وزنة واحدة من المادة المدروسة .

١ - طريقة تقدير كل من أملاح الأحماض الأحادية والثنائية والثلاثية القاعدية ومخاليطها الثنائية بالمعايرة المباشرة بمحلول حمض فوق الكلوريك في الميثيل اثيل كيتون . وتعتمد هذه الطريقة على أن الأملاح المذكورة تظهر خواص قاعدية في وسط الميثيل اثيل كيتون .

تتمتع أملاح عناصر المجموعة الأولى من جدول منديليف الدوري في وسط الميثيل اثيل كيتون بخواص أكثر قاعدية منها عند أملاح الكاتيونات المتكونة من عناصر المجموعات التي تلي المجموعة الأولى . وهذا يسمح بتقدير الأملاح في المخاليط تفاضلياً .

٢ - طريقة التقدير التفاضلي لمخاليط متعددة المكونات من الأملاح مع أملاح وأحماض وقواعد أخرى . وتتلخص هذه الطريقة في التأثير على المحلول

المدرّوس بكمية فائضة من حمض فوق الكلوريك . ثم يعاير مخلوط الأحماض الناتج (الكمية الفائضة من حمض فوق الكلوريك ، والحمض المتكون أثناء تفاعل الملح مع حمض فوق الكلوريك ، وأحياناً الحمض الموجود في المخلوط المدرّوس) في وسط الميثيل إثيل كيتون .

ويمكن تمثيل العملية في هذه الحالة بالمعادلات التالية :

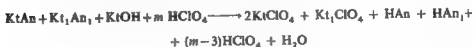
(أ) في حالة تقدير مخاليط الأملاح :



(ب) في حالة تقدير مخاليط متعددة المكونات من الأملاح والأحماض :



(ج) في حالة تقدير مخاليط متعددة المكونات من الأملاح والقواعد :



٣- طريقة المعايرة الجهدية والتوصيلية وتستخدم في تحليل عدد من الأملاح بواسطة محلول حمض فوق الكلوريك في الإستون وفي وسط من مذيبات مختلفة : الإيسوبروبانول + جليكول الإثيلين ، وحمض الخليك + أنهريد الخليك + الكلورفورم ، والبروبانول + الإستون وغيرها .

٤- طرائق المعايرة الأتوماتية والنصف أتوماتية بواسطة محلول من KOH في الإيسوبروبانول ، وتستخدم في تحليل مخاليط متعددة المكونات من أملاح العناصر النادرة والمشتقة وذلك في وسط من الإستون وثنائي ميثيل فورماميد وثنائي ميثيل سولفوكسيد وغيرها .

٥ - الطرائق المختلفة في تحليل المحاليل اللامائية للأملاح وتقوم على جمع التبادل الأيوني على أيونيات من النوع  $H^-$  و  $OH^-$  و  $NO_3^-$  و  $Cl^-$  مع المعايرة اللاحقة للمحاليل اللامائية لنواتج التبادل الأيوني (كالأحماض أو القواعد أو الأملاح التي تتسم بخواص حمضية قاعدية) وذلك بواسطة محاليل لامائية من الأحماض أو القواعد. وهناك طرائق مؤلفة أخرى تقوم على استخلاص المواد المدروسة بواسطة مذيبات لامائية ومن ثم معايرتها بالطريقة الجهدية أو السبكتروفوتومترية.

٦ - تستخدم في المعايرة اللامائية أيضاً الطريقة السبكتروفوتومترية وطريقة التصكّر الضوئية.

#### بند ٧ - أمثلة على معايرة المحاليل اللامائية

تطبق طرائق المعايرة في المحاليل اللامائية على نطاق واسع في مخابر الأبحاث العلمية والمخابر الصناعية.

تستخدم الأوساط اللامائية في العمل التحليلي من أجل معايرة مختلف المواد العضوية واللاعضوية ، كما تستخدم في المعايرة التفاضلية لمخاليط متعددة المكونات من الأملاح والأحماض والقواعد. ويستعان بطريقة المعايرة اللامائية في معايرة :

الأحماض والقواعد القوية ، والأحماض والقواعد الضعيفة والضعيفة جداً ؛

مخاليط الأحماض القوية ومخاليط القواعد القوية ؛

مخاليط الأحماض القوية والضعيفة ومخاليط القواعد القوية والضعيفة ؛

مخاليط الأحماض الضعيفة والضعيفة جداً ومخاليط القواعد الضعيفة والضعيفة جداً ؛

مخاليط الأحماض القوية والضعيفة والضعيفة جداً ؛

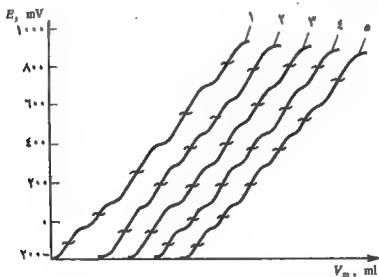
مخاليط من القواعد القوية وأملاح الأحماض الضعيفة ؛

مخاليط من الأحماض القوية وأملاح القواعد الضعيفة ؛

أملاح الأحماض العضوية واللاعضوية ومخاليطها المتعددة المكونات ؛  
المواد التي لا تحتوي على الهيدروجين وليست أحماضاً أو قواعد بالمفهوم  
العادي .

المواد التي يمكن تقديرها في المحاليل اللامائية : إن عدد المواد التي يمكن  
تقديرها كميّاً في المحاليل اللامائية أكبر بكثير منه في الوسط المائي .

في الأوساط اللامائية المناسبة يمكن معايرة الأحماض والقواعد والأمينات  
ومركبات النيترو والفضولات والأمينوفنولات والأحماض الأمينية والقلوانيات  
والأنهيدريدات وكلور الأنهيدريدات وأملاح الأحماض العضوية واللاعضوية  
وما شابه ذلك .



شكل ١٠٣ . منحنيات المعايرة الجهدية الانوماتية بواسطة محلول تركيزه ٠,١ ع من هيدروكسيد البرتاسيوم في  
الاسوبريانول خاليات خماسية وسداسية المكونات من بروميدات الألومنيوم والجاليوم والاندريوم والثاليوم الثلاثي  
التكافؤ وبروميديات بعض العناصر الأخرى في ملبغ مختلط من البروانول - ٢ والأسيتون :



وفي الوسط المائي لا يمكن الحصول على المتخمين أو أكثر على منحني معايرة مخلوط من حمضين أو قاعدتين أو أكثر مادامت قيم  $pK$  العائدة لها لا تختلف اختلافاً كبيراً عن بعضها البعض . فثلاً لا يمكن في وسط مائي أن تعابير بصورة منفصلة مخاليط من حمض الخليك والكبريتيك وحمض الهيدروكلوريك والفورميك وحمض الكبريتيك واللكتيك وغيرها .

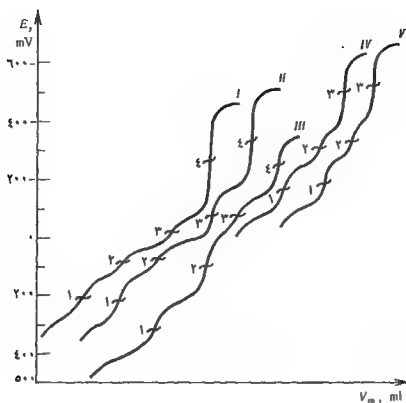
تحدث عدة قفزات أثناء معايرة مخاليط من هذه الأحماض في وسط من المذيبات الالامائية . فيلاحظ ، مثلاً ، أثناء معايرة مخلوط من حمض الهيدروكلوريك والفورميك في الكحول المطلق ، أنه توجد قفزان على منحنى المعايرة . ومن الممكن أن يعاير تفاضلياً في الاستونتريل حمضاً فوق الكلوريك والخليك ، كما يعاير في الجليكول حمض النيتريك والخليك كل على حدة ، وفي البيريدين : الفئول وحمض الخليك ، وغيرها .

ولا تقتصر المعايرة بمحلول من هيدروكسيد البوتاسيوم في الايسوروبانول على الأحماض القوية والضعيفة والضعيفة جداً ، وإنما تسرى على المخاليط الثنائية والثلاثية والرابعة والخامسة والسادسة المكونات لهذه الأحماض والتي لا يمكن معايرتها في المخاليل المائية (شكل ١٠٣) .

تشتد في الميثيل ائيل كيتون الخواص الحمضية للأحماض الضعيفة والضعيفة جداً . وهكذا نرى على منحنيات التعادل (شكل ١٠٤) أن جميع قفزات المعايرة واضحة تماماً ، الأمر الذي يسمح بتقدير الأحماض الضعيفة جداً تقديراً كمياً .

تحدث قفزان أثناء معايرة الأحماض الثنائية القاعدية في وسط من الميثيل ائيل كيتون ، ويسرى هذا الأمر حتى على الأحماض التي يختلف ثابتا تفككها الأول والثاني في المخاليل المائية اختلافاً قليلاً عن بعضها البعض ، مثال ذلك حمض الاكساليك (  $K_1 = 5.9 \times 10^{-2}$  و  $K_2 = 6.4 \times 10^{-5}$  ) وحمض السكسينيك (  $K_1 = 6.4 \times 10^{-5}$  و  $K_2 = 3.0 \times 10^{-6}$  ) وحمض المالليك (  $K_1 = 3.8 \times 10^{-4}$  و  $K_2 = 7.80 \times 10^{-6}$  ) .

وكل هذا يؤكد المزايا الكبرى لطرائق المعايرة في الأوساط الالامائية بالمقارنة مع المعايرة في المخاليل المائية .



شكل ١٠٤ . منحنيات المعايرة الجهدية لمحاليل غطاييل أحماض مختلفة القوة وغطاييل قرائن فصيلة حمض الأكساليك في الميثيل أنيل كيتون وذلك بواسطة محلول تركيزه ٠.١ ع من KOH في الأيسوبروبانول : 1 - حمضا الفثاليك والأكساليك : ١ - المرحلة الأولى من تفكك حمض الأكساليك ، ٢ - المرحلة الأولى من تفكك حمض الفثاليك ، ٣ - المرحلة الثانية من تفكك حمض الأكساليك ، ٤ - المرحلة الثانية من تفكك حمض الفثاليك ، II - حمضا التيرفثاليك والأكساليك : ١ - المرحلة الأولى من تفكك حمض الأكساليك ، ٢ - المرحلة الأولى من تفكك حمض التيرفثاليك ، ٣ - المرحلة الثانية من تفكك حمض الأكساليك ، ٤ - المرحلة الثانية من تفكك حمض التيرفثاليك ، III - أحماض الهيدروكلوريك والفثاليك والماليك : ١ - تعادل حمض الهيدروكلوريك ، ٢ - المرحلة الأولى من تفكك حمض الفثاليك والماليك ، ٣ - المرحلة الثانية من تفكك حمض الفثاليك ، ٤ - المرحلة الثانية من تفكك حمض الماليك ، IV - حمضا الأدييك والأزليك : ١ - المرحلة الأولى من تفكك حمض الأدييك والأزليك ، ٢ - المرحلة الثانية من تفكك حمض الأدييك ، ٣ - المرحلة الثانية من تفكك حمض الأزليك ، ٤ - حمضا الأزليك والسباسيك : ١ - المرحلة الأولى من تفكك حمض الأزليك والسباسيك ، ٢ - المرحلة الثانية من تفكك حمض السباسيك ، ٣ - المرحلة الثانية من تفكك حمض الأزليك .

**خصائص المعايرة في الأوساط اللامائية :** يعزى التطور السريع لطرائق المعايرة في الأوساط اللامائية إلى تمتعها بالعديد من المزايا :

- ١ - المعايرة في الأوساط اللامائية طريقة بسيطة جداً وسريعة ومریحة وهى تستخدم في التحليل الكهلى للعديد من المركبات العضوية واللاعضوية .
- ٢ - تعطى طرائق المعايرة في المحاليل اللامائية تقديراً دقيقاً جداً لعدد كبير من المواد التى لا تعطى في وسط مائى نقاطاً نهائية واضحة للمعايرة .
- ٣ - إن أهم مزايا طرائق المعايرة اللامائية هى قدرتها على تقدير ليس فقط المركبات الذوابة في الماء وإنما المركبات غير الذوابة فيه وكذلك المواد التى تنفكك بالماء أو التى تكون في المحاليل المائية مستحلبات ثابتة لا تترقق .
- ٤ - يمكن استخدام طرائق المعايرة في الأوساط اللامائية من أجل معايرة المحاليل الملونة والعديمة اللون على حد سواء .
- ٥ - تجرى معايرة المحاليل اللامائية بالاعتماد على الأدلة أو بالطريقة الجهدية أو التوصيلية أو الأمبيرومترية أو غيرها من الطرائق الكيميائية الفيزيائية .
- ٦ - لا تحتاج المعايرة اللامائية في حالات كثيرة إلى فصل المواد المدروسة مسبقاً ونزع الشوائب المرافقة لها .
- ٧ - لما كان التوتر السطحي عند المذيبات العضوية صغيراً ، بوجه عام ، فإن حجم نقاط السوائل اللامائية أصغر من حجم نقاط المحاليل المائية ، وعليه تزداد دقة معايرة المحاليل اللامائية بالمقارنة مع دقة معايرة المحاليل المائية .
- ٨ - لقد طرأ تطور كبير على طرائق التحليل الكيميائى وذلك من جراء استخدام المذيبات اللامائية . فهذه المذيبات تستخدم في طرائق الترسيب والتعقيد والأكسدة والاختزال والكروماتوغرافيا وطرائق القياسات الكهربائية وغيرها . وباستخدامها ازداد عدد المواد الصالحة لتحضير المحاليل القياسية لمعايرة المركبات المونومرية والبوليمرية على حد سواء .



## الباب الثامن

# الأخطاء في القياسات التحليلية

### بند ١ - المفوة والخطأ

لا بد أن تحدث هفوات أثناء العمليات والقياسات التحليلية . فنرى مثلاً أن قسماً من الراسب يذوب ويضيع أثناء غسله . كما تكون الكتلة الحاصلة لدى وزن مادة اسعراطية أعلى بقليل من الكتلة الحقيقية ، وأخيراً يؤدي عدم دقة جهاز القياس إلى الحصول على نتائج غير صحيحة .

ويستطيع المحلل الكيميائي أن يأخذ بعين الاعتبار قسماً من الهفوات المرتكبة حيث يجري عندئذ تصحيحاً مناسباً على النتيجة الحاصلة . فإذا علم ، مثلاً ، أن الحجم المئينة على السحاحة تختلف قليلاً عن الحجم الحقيقية ، استطاع المحلل الكيميائي ، بإجراء تصحيح مناسب أثناء الحساب ، أن يحصل على نتيجة قريبة من النتيجة الحقيقية . وإذا لم تؤخذ المفوة بعين الاعتبار كانت النتيجة محرفة وظهر الخطأ عندئذ . إذن ، فالخطأ هو هفوة ارتكبت ولم تؤخذ بعين الاعتبار .

فللحصول على نتيجة صحيحة ، لا بد من توضيح الأثر الذي تحدثه المفوة المعنية على النتيجة المذكورة . وقد يختلف هذا الأثر سواء بالإشارة أو القيمة .

**إشارة المفوة :** يمكن أن تقسم جميع العمليات التي يتألف منها القياس التحليلي حسب إشارة المفوة إلى ثلاثة أنواع .

فهناك عمليات تكون إشارة المفوة عند تنفيذها موجبة دوماً . فنرى مثلاً أن عملية تحول الراسب مع ورقة الترشيح إلى رماد يرافقها دوماً ازدياد في كتلة الراسب ، أي تكون المفوة عند تنفيذ هذه العملية ذات إشارة موجبة . ويحدث عكس ذلك في عمليات أخرى حيث تكون إشارة المفوة سالبة فقط . فعندما تبقى

على جدران الإناء بعد الترسب آثار من الراسب لم يتيسر نزعها كلياً فإن إشارة الهفوة عندئذ تكون سالبة فقط . وأخيراً قد تكون إشارة الهفوة في بعض الحالات إما موجبة أو سالبة . وهذا ما يحدث مثلاً عند التعامل بسنجات لم يتم اختبارها حيث تكون كتلة الراسب الناتجة أكبر أو أصغر من الكتلة الحقيقية . فالحلل الكيميائي في هذه الحالة لا يستطيع معرفة التأثير الذي تحدثه الهفوة المعنية على نتيجة القياس .

**إشارة الخطأ :** إن إشارة الهفوة لا تعني بالضرورة أن للخطأ المرتكب في نتيجة التحليل إشارة مماثلة لها . فلتوضيح مدى تأثير الهفوة المعنية على نتيجة القياس لا بد من مراجعة العلاقة الحسابية المستخدمة في حساب نتيجة التحليل . فمثلاً ، تحسب نتيجة التحليل الوزني الكمي من العلاقة التالية :

$$\% x = \frac{mM \times 100}{M_1 m_1}$$

حيث  $\% x$  النسبة المئوية للمادة ،

$m$  كتلة الراسب الناتج ،

$M$  الوزن الجزيئي للمادة المدروسة الداخلة في تركيب الراسب ،

$M_1$  الوزن الجزيئي للمادة التي يتكون منها الراسب ،

$m_1$  وزنة المادة الخاضعة للتحليل .

وكما يتضح من العلاقة السابقة ، فإن الهفوة الموجبة أثناء تقدير كتلة الراسب تؤدي إلى الحصول على نتيجة أعلى من النتيجة الحقيقية ، في حين أنها تؤدي أثناء تقدير الوزنة إلى الحصول على نتيجة أقل من النتيجة الحقيقية . وعليه ، فإن تلوث الراسب بالشوائب وامتصاصه للرطوبة أو  $CO_2$  من الهواء يؤدي إلى الحصول على نتيجة أعلى من النتيجة الحقيقية .

**مثال ١ :** وضح كيف تؤثر المعايرة الفائضة لمحلول البورق بمحلول الحمض على عيارية محلول حمض الكبريتيك المعينة بالبورق .

عند تعيين عيارية المحلول توجد دوماً في بسط العلاقة الحسابية قيمتا عيارية

وحجم المحلول ذى التركيز المعلوم ، بينما توجد في مقام العلاقة قيمة حجم المحلول المدروس . مثال ذلك :

$$N_{acid} = \frac{N_{Na_2B_4O_7} \times V_{Na_2B_4O_7}}{V_{acid}}$$

إذن ، فعندما يعاير البورق بمحلول الحمض وتضاف من السحاحة كمية من الحمض أكبر بقليل من الكمية اللازمة (وهذا ما يعنيه تعبير المعايرة الفائضة) ، يزداد مقام الكسر في العلاقة السابقة ، الأمر الذى يؤدي إلى انخفاض قيمة المعايرة المطلوبة .

مثال ٢ : كيف تؤثر المعايرة الفائضة على نتيجة تعيين عيار محلول حمض الكبريتيك بالبورق علماً بأن هذا العيار يعين بطريقة الوزنات المنفصلة ؟  
في العلاقة الحسابية التالية :

$$T_{acid} = \frac{m \times E_{acid}}{E_{Na_2B_4O_7} \times V_{acid}}$$

تدخل قيمة حجم الحمض في المقام ، وبالتالي تكون قيمة عيار الحمض المحسوبة أصغر من القيمة الحقيقية .

المدلول العددي للخطأ : عندما تعرف إشارة الهفوة بالإضافة إلى قيمتها فإنه يمكن تقدير الخطأ عددياً وبالتالي تصحيح النتيجة .

مثال ٣ : وجد بنتيجة تعيين عيار محلول حمض الكبريتيك بواسطة وزنة منفردة من البورق أن  $T_{H_2SO_4} = 0.004820$  علماً بأنه قد أضيفت نقطتان فائضتان من المحلول أثناء المعايرة . ولقد بلغ حجم الحمض المستهلك أثناء المعايرة ١٥,٢٠ ملل ويساوى حجم النقطة الواحدة ٠,٠٤٠ ملل . احسب القيمة الحقيقية لعيار حمض الكبريتيك .

في الحقيقة تبلغ كمية الحمض اللازمة للمعايرة

$$15.20 - (0.04 \times 2) = 15.12 \text{ ml}$$

إذن ، ستكون قيمة العيار الحقيقية أكبر من القيمة المعينة بقدر ما أن الحجم اللازم من الحمض (15.12 ml) أقل من الحجم المستهلك ، أى أن :

$$T_{H_2SO_4} = \frac{0.00482 \times 15.20}{15.12} = 0.004845$$

وواضح من هذا المثال أنه كلما ازداد حجم الحمض المستهلك على معايرة الوزن (وبالتالى كلما ازدادت وزنة البورق) قل الخطأ فى النتيجة وذلك عند قيمة واحدة للهفوة المرتكبة أثناء المعايرة .

## بند ٢ - معادلة الأخطاء

تنجم عن الخواص الحسابية للكسور نتيجة هامة جداً مفادها أن الأخطاء المرتكبة غالباً ما تقضى بعضها البعض ولا تؤثر على النتيجة النهائية . وتحقق معادلة الأخطاء هذه عندما ترفع أو تخفض الأخطاء المذكورة عدداً متساوياً من المرات قيمى البسط والمقام فى العلاقة الحسابية الكسرية .

فترى ، مثلاً ، عند تعيين عيار محلول ما بطريقة الماصة أن ازدياد حجم المحاليل الناتج عن تغير درجة حرارة الهواء فى المخبر لن يؤثر على قيمة العيار الناتجة نظراً لأن كلا من حجم المحلول الأصيل وحجم المحلول المدروس يتغير عندئذ عدداً متساوياً من المرات . ولهذا ، فإن تغير درجة حرارة الهواء فى المخبر لا يؤثر أبداً على نتائج التحاليل التى تجرى بطريقة الماصة .

وفى حال تعيين العيار بطريقة الوزنات المنفصلة ، فإن التغير المذكور فى درجة حرارة المحاليل يؤدى إلى نتيجة أخرى وذلك لأن معايرة وزنات متساوية من المادة الأصلية تسهلك عند درجة حرارة منخفضة حجماً من المحلول المدروس أقل منه عند درجة حرارة أعلى . إذن ستختلف هنا قيم العيار المعينة عند درجات حرارة مختلفة نظراً لأن معادلة الأخطاء لن تحدث فى هذه الحالة . وعندئذ تكون كل قيمة للعيار صحيحة عند الدرجة التى تم تعيينه عندها . وهنا تظهر من جديد إمكانية معادلة الأخطاء . فلكى يتم ذلك يجب أن تساوى درجة الحرارة التى يعين عندها

عيار المحلول القياسي مع درجة الحرارة التي ينفذ عندها التحليل بواسطة هذا المحلول .

**معادلة الأخطاء أثناء قياس الحجم :** لمعادلة الأخطاء أثناء قياس الحجم أهمية كبيرة في التحليل الحجمي . ففي جميع العلاقات المستخدمة لحساب التحليل الجارية بطريقة الماصة توجد في البسط والمقام قيمة كل من حجم المحلول المأخوذ بالماصة وحجم المحلول المسكوب من السحاحة . فإذا صادف أن الأخطاء النسبية المركبة في هذين القياسين متساوية ، فإن هذه الأخطاء تتعادل فيما بينها ولن تؤثر عندئذ على نتيجة التحليل .

وفي حالة تطبيق طريقة الوزنات المستقلة فإن معادلة الأخطاء المركبة لدى قياس الحجم تم ، مثلاً ، عندما تجرى المعايرة أثناء التحليل بالترتيب نفسه وبالسحاحة نفسها المستخدمة أثناء تعيين عيار المحلول القياسي المستخدم .

**العينات القياسية :** تعتمد طريقة تعيين عيار المحاليل القياسية بواسطة ما يسمى «العينات القياسية» على ظاهرة معادلة الأخطاء . وتطبق هذه الطريقة على نطاق واسع في المخابر الكيميائية الصناعية . ويمكن توضيح مبدئها في المثال التالي :

لنفرض أنه ترتكب أخطاء واحدة عند تكرار عملية تقدير الكلور الفعال في عينة من مسحوق تقصير الألوان . وكما هو معلوم ، فإن هذا التقدير ترافقه أخطاء تبقى قيمها (وأحياناً إشاراتها) مجهولة . فمن المحتمل هنا أن يتطايروا اليود المتحرر ، وقد تحتوي الكمية المضافة من يوديد البوتاسيوم على اليود أو قد تحرره تحت تأثير المؤكسدات الغريبة ، وقد يتطايروا الكلور جزئياً أثناء معالجة الوزنة وحلم جرا . وبالنظر إلى تنوع هذه الأخطاء ، فإن المحلل لا يستطيع تقدير التأثير الإجمالي لهذه الأخطاء على نتيجة التحليل النهائية .

ولكن إذا أجريت عدة تحاليل للعينة نفسها وأعطت جميعها نتائج متساوية (أعلى أو أقل بصورة متساوية من الكمية الحقيقية للكلور) ، أمكن القول عندئذ بأن القيمة الإجمالية لجميع الأخطاء المركبة أثناء تنفيذ هذه التحاليل ثابتة نظراً لأنها تؤثر تأثيراً متساوياً على النتيجة . ففي هذه الحالة يسهل تقدير القيمة الإجمالية

لهذه الأخطاء انطلاقةً من الكمية الحقيقية للكلور في العينة .

لنفرض أنه حصل عند تقدير الكلور في عينة من مسحوق تقصير الألوان على النتائج التالية : وزنة العينة ٠,٣٣٥٦ جم ، والحجم المستهلك من محلول الثيوكبريتات القياسي ٢٨,٩٠ ملل ، و عيار الثيوكبريتات بالكلور ٠,٠٠٣١ . عندئذ تساوى النسبة المئوية للكلور ( x ) في العينة :

$$x = \frac{0.0031 \times 28.90 \times 100}{0.3356} = 26.70$$

لنفرض أن الكمية الحقيقية للكلور أعلى من ذلك وتساوى ٢٦,٩٥٪ فهذا الاختلاف في القيمتين والبالغ ٠,٢٥٪ هو نتيجة أخطاء ما لا نعرف قيمتها . ومن الممكن بسهولة معادلة جميع هذه الأخطاء وذلك بادخال حد في العلاقة الحسابية يرفع نتيجة التحليل في المثال المعنى من ٢٦,٧٠ إلى ٢٦,٩٥ . فلإيجاد هذا الحد يستعان بالمعادلة التالية :

$$\frac{\alpha \times 0.0031 \times 28.90 \times 100}{0.3356} = 26.95$$

حيث  $\alpha$  الحد المكافئ للخطأ .

ولكن هذا الحد لا يحسب عادة وإنما يفتش عن قيمة أخرى هي حاصل ضرب هذا الحد في عيار المحلول القياسي ، أى :  $\alpha \times 0.0031$  .  
وبوضع x في العلاقة الحسابية

$$\frac{x \times 28.90 \times 100}{0.3356} = 26.95$$

نحصل على :

$$x = \frac{26.95 \times 0.3356}{28.90 \times 100} = 0.003130$$

إن القيمة الحاصلة هي عيار محلول الثيوكيرينات المعين بواسطة العينة القياسية .  
ومن الواضح أنه إذا أجرى حساب التحليل نفسه بالتعويض عن  $T_{Na_2S_2O_3}$  بالقيمة ٠,٠٣١٣٠ حصلنا على النتيجة الصحيحة وهي ٢٦,٩٥٪ .  
وبالرغم من أن قيمة العيار المحسوبة ليست صحيحة إلا أنها تكافئ جميع أخطاء التحليل ولهذا فهي تعطى نتيجة صحيحة .

تعطى طريقة تعيين العيار بواسطة العينات القياسية نتائج جيدة جداً . وهي تطبق على نطاق واسع في المخابر الصناعية وبخاصة مخابر الصناعات التعدينية حيث يستعان غالباً بالعينات القياسية التي لا يتغير تركيبها أثناء حفظها .

تزود كل عينة قياسية ببطاقة يدون فيها تركيب العينة والطريقة التي تم بواسطتها تعيين هذا التركيب ، وتحضر في الوقت الراهن عينات قياسية جاهزة من زهر الحديد والفولاذ والسبائك الحديدية وسبائك الفلزات اللاحديدية كما تنتج عينات من الخامات والخبث والصهور وغيرها من المواد التي تخضع للتحليل في المخابر الصناعية .

ولتعيين عيار المحلول القياسي بواسطة العينة القياسية تؤخذ وزنة من هذا المحلول وتحلل حسب الطريقة المعتمدة لذلك ، ثم تنظم ، بناء على المعطيات الناتجة ، العلاقة الحسابية ، التي يعبر فيها الحد المجهول (x) ليس عن نتيجة التحليل المعروفة من بطاقة العينة القياسية ، وإنما عن عيار المحلول القياسي المعين .

مثال : تؤخذ وزنة قدرها ٠,٩٨٥٠ جم من عينة قياسية من الفولاذ السليكوني التنجستيني الكرومي الذي يحوى ٢,٣١٪ تنجستن . تذاب هذه الوزنة في الحمض ، فيتأكسد التنجستن كلياً متحولاً إلى حمض التنجستيك الذي يرشح ويذاب في NaOH . ويبلغ الحجم اللازم لإذابة حمض التنجستيك ٢٤,٣٠ ملل من محلول هيدروكسيد الصوديوم . احسب عيار محلول NaOH بواسطة التنجستن .

نكتب العلاقة الحسابية :

$$\frac{T_{NaOH/W} \times 24.30 \times 100}{0.9850} = 2.31\%$$

ومنها نحسب  $T_{NaOH/W}$  :

$$T_{NaOH/W} = \frac{2.31 \times 0.9850}{24.3 \times 100} = 0.0009363$$

هذا ولا بد من اتباع قواعد معينة عند الاستعانة بالمحاليل القياسية التي تم تعيين عيارها بواسطة العينات القياسية :

١ - لا تستخدم هذه المحاليل القياسية إلا من أجل تحليل العينات المشابهة للعينه القياسية التي يتعين بواسطتها عيار المحلول المعنى .

٢ - لا يجوز أن تختلف كثيراً كمية المكون المراد تعيينه في العينة المدروسة عن كميته في العينة القياسية .

٣ - يجب ألا تختلف طريقة التقدير أثناء إجراء التحليل عن الطريقة التي تم بموجبها تعيين العيار بواسطة العينة القياسية .

٤ - يجب أن تستخدم عند تعيين العيار وتنفيذ التحليل كواشف واحدة وبكميات متساوية تماماً .

وقد يحدث في حال عدم التقيد بهذه القواعد أن تختلف قيم الأخطاء المرتكبة أثناء تعيين العيار عنها أثناء تنفيذ التحليل . وعندئذ لن تتم معادلة هذه الأخطاء عند إدخال قيمة العيار المعينة بواسطة العينة القياسية .

**حالات أخرى لمعادلة الأخطاء :** تتم معادلة الأخطاء في جميع الحالات التي يستخدم فيها الفرق بين نتيجتي قياسين . ولقد تحدثنا حول مثل هذه المعادلة في بند عملية الوزن والموازن (ص ٦٥) ، حيث أشرنا إلى أنه عندما تؤخذ الوزن بطريقة الفرق بين وزنين فإن الأخطاء في السنجات المستخدمة في عمليتي الوزن تفنى بعضها بعضاً . ومن هنا تستنتج القاعدة التالية وهي أن القياسات الواحدة التي نضطر أثناء التحليل إلى إعادتها عدة مرات يجب أن تتم بواسطة جهاز قياس واحد .

ويرتكب خطأ كبير في نتيجة القياس عند استخدام أجهزة قياس مختلفة تعطى أخطاء مختلفة بالإشارة .



فلنفرض ، مثلاً ، أن كتلة الإتهاء الحاوى على الوزن المعينة بواسطة ميزان ما تساوى  $m + \alpha$  (حيث  $m$  الكتلة الحقيقية و  $\alpha$  الخطأ المرتكب أثناء القياس) . وبعد نزع الوزن ، وجد بواسطة ميزان آخر أن كتلة الإتهاء مع ما تبقى عليه من الوزن تساوى  $m_1 - \alpha$  . إذن هيتساوى كتلة الوزن عندئذ :

$$\frac{m + \alpha}{m - m_1 + 2\alpha}$$

وهذا يعنى أن القيمة المطلقة للخطأ مستضاعف عند طرح نتيجة الوزن .

تجربة مساعدة : تتم أحياناً معادلة مصطنعة لبعض الأخطاء المرتكبة أثناء التحاليل وذلك عن طريق إجراء ما يسمى بالتجربة المساعدة . ويتلخص مبدأ هذه التجربة فيما يلى : لنفرض أنه تبين أثناء تقدير الكبريت فى عينة من الفحم عن طريق أكسدته إلى الأيون  $SO_4^{2-}$  ثم ترسيبه على شكل  $BaSO_4$  أن الكواشف المستعملة فى هذا التحليل تحتوى على الأيون  $SO_4^{2-}$  ، ولهذا يحصل على نتيجة أعلى من القيمة الحقيقية .

وعندما لا تتوفر فى المخبر كواشف أخرى أكثر نقاوة من الكواشف السابقة فإنه تجرى عندئذ تجربة مساعدة بغية تقدير الخطأ المرتكب . ولهذا الغرض ، وبغض النظر عن التحليل المنجز ، تجرى فى الظروف السابقة تجربة أخرى تستثنى فيها وزنة المادة المدروسة وبشرط أن تستخدم فى جميع مراحلها الكواشف المستخدمة أثناء التحليل . ويجب أن تكون كميات الكواشف المستهلكة فى هذه التجربة ماثلة تماماً للكميات المستهلكة فى التحليل الأساسى . وبما أن هذه الكواشف تحوى كمية ما من الأيونات  $SO_4^{2-}$  ، لذا سيكون فى التجربة المساعدة راسب من  $BaSO_4$  أيضاً . يرشح هذا الراسب ، ويفسل ، ثم يجمص ويوزن ، أما الكتلة الناتجة فتطرح من كتلة الراسب المتكون أثناء التحليل الأساسى . فهذه الطريقة يعادل الخطأ الناجم عن كون الكواشف المستخدمة ليست نقية إلى حد كاف .

وتزداد كمية الكواشف عدة مرات عندما يحصل في التجربة المساعدة على كمية قليلة جدا من الراسب ، أما كتلة الراسب المطروحة فتتخفص عددا مماثلا من المرات .

### بند ٣ - تصنيف الأخطاء

بالرغم من أن قسما من الأخطاء المرتكبة أثناء التحليل يتعادل إما أوتوماتيا أو بطريقة من الطرائق المذكورة أعلاه ، إلا أن القسم الآخر منها يبقى دون تعادل ، وبالتالي يؤثر على نتيجة التحليل . وعندئذ لن تكشف الأخطاء المرتكبة ، وتتخذ النتائج الحاصلة على أنها نتائج صحيحة . وللكشف عن الأخطاء المرتكبة لابد من التعرف على الأسباب المؤدية إلى حدوث الأخطاء الشائعة والاطلاع على تصنيف هذه الأخطاء .

وبناء على نظرية الأخطاء ، تنسب جميع الأخطاء المحتمل حدوثها أثناء القياسات إلى ثلاثة أنواع .

١ - الأخطاء الفادحة : مثال ذلك الأخطاء المرتكبة أثناء الحسابات وكتابة الأرقام واستخدام أواني القهر عفويا .. الخ .

ويسهل عادة اكتشاف الأخطاء الفادحة نظرا لأنها تحرف نتائج التحليل الحاصلة عن النتائج المتوقعة انحرافا حادا يتعدى أحيانا ١٠٠٪ .

إن تكرار التحليل يساعد على اكتشاف ومن ثم تفادي الأخطاء الفادحة .

٢ - الأخطاء الدورية : وهي أخطاء تتكرر أثناء تنفيذ عدة تحاليل متوازية . وتنتج هذه الأخطاء ، قبل كل شيء ؛ عن استخدام أجهزة قياس غير دقيقة (كأن تستخدم سنجات غير قياسية أو أوان حجمية ذات تدريج خاطئ) واستعمال كاشف ملوث بالمادة المدروسة .

وينسب إلى هذه الأخطاء ما يسمى بالأخطاء الذاتية للمحلل وهي نتيجة للخصائص الفردية للمحلل المعنى . فالمحلل الضعيف البصر ، مثلا ، يستهلك عادة في المعايرة حجما أكبر دوما من الحجم اللازم . فإذا لم يعادل هذا الخطأ كانت النتيجة الحاصلة أعلى أو أقل من القيمة الحقيقية .

وتجدر الإشارة إلى أن الأخطاء الدورية لا تسبب غالباً انحرافات كبيرة في نتائج التحاليل المتوازية . وهذا ما يدفع بالخلل غير المطلق على نظرية الأخطاء إلى الاعتقاد بأن هذا التطابق في النتائج هو برهان قاطع على صحة التحاليل المنفذة . هذا وتكشف الأخطاء الدورية بإجراء التحليل في ظروف تختلف تماماً عن الظروف الأولى وفي أجهزة قياس أخرى وبواسطة كواشف أخرى أيضاً . كما يفضل أن يعاد التحليل في غير آخر .

٣ - الأخطاء العرضية : تظهر أخطاء هذا النوع صدفة ، وقد لا تتكرر عند إعادة التحليل عدة مرات أو قد تأخذ قيماً مختلفة وأحياناً إشارات مختلفة أيضاً . فمثلاً ، قد يحدث أثناء تحميل الراسب في فرن لافع أن يسقط في إحدى البواتق جسيم ما من المادة الصامدة للحرارة مما يؤدي إلى حدوث خطأ صغير لا يتكرر . ومن المحتمل دوماً أثناء تثبيت مستوى المحلول في السحاحة عند تدريجية الصفر أن يحدث خطأ ما يختلف في عدد من القياسات بالقيمة والإشارة أيضاً ، وذلك لأن المحلل قد يثبت مستوى المحلول في إحدى القياسات عند نقطة أعلى بقليل من تدريجية الصفر وفي قياسات أخرى عند نقطة أخفض بقليل من تدريجية الصفر . ومن الممكن إضعاف تأثير الأخطاء العرضية على النتيجة النهائية لعدد من القياسات المتوازية وذلك عن طريق معالجة النتائج الحاصلة بطرائق الإحصاء الرياضى . ولا تعالج بهذه الطرائق سوى نتائج عدد من التحاليل المتوازية التي تستثنى منها الأخطاء الفادحة والدورية .

#### بند ٤ - معالجة نتائج عدد من القياسات\*

كما أشرنا في بداية هذا الباب ، فإنه من المحتم أثناء تنفيذ جميع العمليات التحليلية وما يرافقها من قياسات مختلفة أن ترتكب بعض الأخطاء التي لا نعترض . ولهذا تكون نتيجة التحليل النهائية ليست معفاة هي الأخرى من الخطأ .

---

\* ان المصطلحات والرموز المستخدمة في هذا البند للتعبير عن نتائج التحليل قد اُخذت في عام ١٩٦٩ من قبل لجنة المصطلحات التحليلية التابعة لفرع الكيمياء التحليلية في الاتحاد الدولي للكيمياء البحتة والتطبيقية .

وعندما يجرى المحلل الكيميائي عدة تحاليل لعينة واحدة فإنه يحصل على عدة نتائج تختلف عن بعضها البعض وهذا ما يسمى بمدى تباعد النتائج .

ويدل الفرق بين النتيجة العظمى والصغرى (أو القيمتين المقيستين) على مدى تباعد النتائج ، وبناء على مقدار هذا التباعد يمكن الحكم على كيفية تنفيذ التحليل . ويتوجب على المحلل الكيميائي بعد حصوله على عدة نتائج أن يختار من بينها النتيجة الأفضل وأن يحسب الخطأ المرتكب لدى تعيين هذه النتيجة .

ولا يتحقق هذا الأمر إلا بالاعتماد على النظرية الرياضية للأخطاء التي يجب أن يلم كل محلل كيميائي بمبادئها الأساسية . ولهذا ستعرف في مثال ملموس ، ودون الغوص في المحاكات النظرية المعقدة ، على الطرائق التي تسمح في نهاية الأمر بتقدير الخطأ الأكثر احتمالاً في النتيجة النهائية .

لنفرض أن المحلل الكيميائي قام بعدة تحاليل متوازية للدولوميت بغية تعيين كمية  $\text{CaO}$  فيه وحصل عندئذ على عدة نتائج ( النتيجة هي القيمة النهائية التي يحصل عليها بعد القياسات والعمليات المساعدة والحسابات ) . ويطلق أثناء المعالجة الإحصائية على القيمة النهائية للنتيجة اسم الحد المتغير ويرمز له بـ  $x$  مع الإشارة إلى العدد المتسلسل :  $x_1, x_2, \dots, x_n$  مثال ذلك :  $x_1 = 28.82\%$  و  $x_2 = 28.94\%$  و  $x_3 = 29.02\%$  و  $x_4 = 29.56\%$  و  $x_5 = 29.78\%$  .

**خطأ النتائج :** نرمز إلى القيمة الحقيقية للمقدار المعين (وهو في مثالنا هذا النسبة المئوية لـ  $\text{CaO}$ ) بـ  $a$  ، كما نرمز إلى النتيجة بـ  $x$  وإلى الخطأ المرتكب فيها بـ  $e$  ، أي أن  $x - a = e$  .

وبالرغم من بساطة هذه العلاقة ، فإن إيجاد القيمة الدقيقة لـ  $a$  أمر مستحيل تماماً نظراً لأننا لا نعلم سوى قيمة حد واحد من الحدين اللازمين لهذا الحساب . أما القيمة الحقيقية للنتيجة  $a$  ، فستبقى دوماً قيمة متعذرة المأل لا يمكن بلوغها وإنما يمكن الحصول على قيمة قريبة منها فقط . ويعود ذلك إلى أن أي قياس يتم بدقة معلومة إلى حد معين ، بحيث إن نتيجة هذا القياس تتضمن دوماً خطأ ما .

وبأخذ هذه الأمور بعين الاعتبار يتضح أنه يجب التفتيش ليس عن القيمة الحقيقية للمقدار المقاس وإنما يفتش فقط عن الحدود التي يجب أن تقع ضمنها هذه

القيمة بدرجة الاحتمال المعنية . فييجاد هذه الحدود هو بالذات موضوع الإحصاء الرياضي الذي يقوم على قوانين توزيع الأخطاء العرضية .

المتوسط الحسابي ( $\bar{x}$ ) : يطلق اسم السلسلة على جميع نتائج التحليل التي أجريت بطريقة واحدة وعند شروط مماثلة على عينة واحدة . ويستخدم أثناء المعالجة الرياضية لهذه النتائج تعبير سلسلة المتغيرات حيث يرمز إليها ، كما أشرنا أعلاه ، بـ  $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$

إن أبسط طريقة لحل سلسلة المتغيرات هي إيجاد متوسطها الحسابي . والحقيقة أن هذه الطريقة لا تطبق إلا على ما يسمى بالقياسات المباشرة الخالية من الأخطاء الفادحة والدورية ، ويمكن تطبيقها على نتائج التحاليل مع تحفظات كبيرة . ومع ذلك ، فإنه غالباً ما يستعان بهذه الطريقة لمعالجة نتائج التحاليل في المخابر الصناعية التحليلية .

إن متوسط سلسلة المتغيرات يساوى مجموع هذه المتغيرات مقسوماً على عددها :

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + x_3 + \dots + x_n}{n}$$

ولتسهيل الحساب في الحالات التي تكون فيها المتغيرات أعداداً متعددة الأرقام تختلف قليلاً عن بعضها البعض ، تفكك هذه الأعداد إلى حدين أحدهما ثابت ( $x_0$ ) والآخر متغير ( $x$ ) :  $x_1 = x_0 + x$  .. الخ . وعندئذ تجمع وتقسم الحدود الثانية التي تتألف عادة من رقم أو رقمين ، ثم تضاف القيمة الناتجة  $x_{av}$  إلى  $x_0$  .

ففي مثالنا حول تحليل الدولوميت نجد :

$x$	$x_0$	$x$
$x_1 = 28.82$	29.00	- 0.18
$x_2 = 28.94$	29.00	- 0.06
$x_3 = 29.02$	29.00	+ 0.02
$x_4 = 29.56$	29.00	+ 0.56
$x_5 = 29.78$	29.00	+ 0.78
		<hr/>
		$\Sigma x = 1.12$

ومنه

$$\bar{x} = x_0 + \frac{\sum x}{n} = 29.00 + \frac{1.12}{5} = 29.22$$

الانحراف (d) : يعرف الانحراف في نظرية الأخطاء بأنه الفرق بين المتغير وقيمته المتوسطة :

$$d = x - \bar{x}$$

فلمتابعة الحسابات ينبغي إيجاد القيم  $\bar{x}$  و  $d^2$  و  $\sum d^2$  . وترتب هذه القيم عادة في جدول عام واحد :

	$x$	$x_0$	$x = x - x_0$	$\frac{\sum x}{5}$	$\bar{x}$	$d$	$d^2$
$x_1$	28.82	29.00	- 0.18	$\frac{1.12}{5} = 0.22$	29.22	- 0.40	0.160
$x_2$	28.94		- 0.06			- 0.28	0.078
$x_3$	29.02		+ 0.02			- 0.20	0.040
$x_4$	29.56		+ 0.56			+ 0.34	0.116
$x_5$	29.78		+ 0.78			+ 0.56	0.314
						$\sum d = - 0.02 \approx 0$	$\sum d^2 = 0.708$

ويتصف الانحراف d بخاصة هامة وهي أن  $\sum d = 0$  وهذا يعني أن الانحرافات الموجبة عن القيم المتوسطة تساوى الانحرافات السالبة . ويمزى الفرق الصغير البالغ ٠,٠٢ إلى عمليات التقريب التي أجريت على الأرقام عند الحسابات مع صفر قيمة n (عدد المتغيرات في السلسلة) .

الانحراف القياسي (s) أو الخطأ التربيعي المتوسط : يستعمل التعبير التالي أيضا : الانحراف القياسي الاختياري . ويساوى هذا المقدار الجذر التربيعي لخارج

• قد تصادف هذه القيمة في المراجع الأخرى تحت اسم « الانحراف التثقي » ويرمز لها عندئذ بـ  $V_j$  حيث  $V_j = x_j - \bar{x}$  .

قسمة مجموع مربعات الانحرافات لجميع متغيرات السلسلة على عدد المتغيرات في السلسلة ناقص واحد صحيح :

$$s = \sqrt{\frac{\sum d^2}{n-1}}$$

وأحيانا تكتب هذه العلاقة بالشكل التالى :

$$s = \frac{1}{(n-1)} [d_1^2 + d_2^2 + d_3^2 + \dots + d_n^2]^{1/2}$$

الانحراف القياسى للمتوسط الحسابى ( $s_x$ ) : يساوى الانحراف القياسى للمتوسط الحسابى الانحراف القياسى  $s$  مقسوما على الجذر التربيعى لعدد المتغيرات فى السلسلة :

$$s_x = \frac{s}{\sqrt{n}} = \sqrt{\frac{\sum d^2}{n(n-1)}}$$

وهو يساوى فى المثال المذكور أعلاه :

$$s_x = \sqrt{\frac{0.708}{5(5-1)}} = \sqrt{\frac{0.708}{20}} = 0.188$$

**خطأ النتيجة المتوسطة للتحليل ( $e_x$ ) :** بالرغم من أن الانحراف القياسى للنتيجة المتوسطة يعبر عن دقة هذه النتيجة الا أنه لا يعبر عن علاقة هذه الدقة سواء بعدد المتغيرات فى السلسلة ، أى بعدد القياسات المنفذة بصورة متوازية ، أو بدرجة احتمال أن القيمة الحقيقية للمقدار المدروس ( $a$ ) تقع حتماً فى مجال القيم المعين . وبوجه عام ، فانه من المتعذر ، كما أشرنا أعلاه ، تعيين القيمة الحقيقية للمقدار المدروس ، لذا يكتفى فقط بإيجاد الحدود التى تقع ضمنها هذه القيمة عند درجة الاحتمال المعنية لذلك . وكلما ضاق المجال الذى تقع فيه القيمة الحقيقية  $a$  ، قل احتمال عدم خروجها منه ، وبالعكس . ولهذا يحسب خطأ القيمة المتوسطة للنتيجة بضرب انحرافها القياسى فى ما يسمى بمعامل ستودنت أو معامل الانحرافات المعينة (فى حال عدد صغير من المشاهدات) ،  $t_{\alpha, n}$  ، وتؤخذ قيمة هذا المعامل من الجدول ٧ .

يرمز للدليل  $\alpha$  إلى «الاحتمال الموثوق» الذى يعبر عن مدى ثبات قيمة الخطأ المحسوبة عند قيمة  $\alpha$  المأخوذة . وعادة مايجب  $\alpha_K$  من أجل  $\alpha = 0.95$  وقلاً يحسب من أجل قيم أخرى . أما الدليل الثانى فيدل على عدد القياسات المنفذة ناقص واحد صحيح :  $K = n - 1$  . ولتطبيق ذلك على مثالنا المذكور أعلاه يجب أن نأخذ من الجدول ٧ قيمة  $t$  عند  $\alpha = 0.95$  و  $K = 4$  . وتساوى هذه القيمة 2.78 .

الجدول ٧

معاملات الانحرافات المعينة (عند عدد صغير من المشاهدات)  $t_{\alpha,K}$

$K = n - 1$	$\alpha$		
	0.95	0.99	0.999
1	12.706	63.657	636.619
2	4.303	9.925	31.598
3	3.182	5.841	12.941
4	2.776	4.604	8.610
5	2.571	4.032	6.859
6	2.447	3.707	5.959
7	2.365	3.499	5.405
8	2.306	3.355	5.041

وبناء على هذه القيمة تحسب الدقة في تعيين  $\bar{x}$  :

$$e_x = \bar{x} t_{\alpha,K} = 0.188 \times 2.78 = 0.52$$

ومن هنا نتعين النتيجة المطلوبة  $a$  :

$$a = (\bar{x} \pm e_x)$$

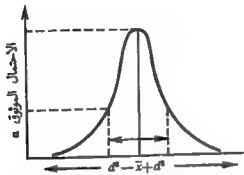
وهذا يعنى أنه يمكن القول ، باحتمال قدره ٩٥% ، بأن النتيجة المطلوبة لقياسنا هذا تقع ضمن الحدين  $29.22 \pm 0.52$  أى بين  $28.70\% = 29.22 - 0.52$  و  $29.74\% = 29.22 + 0.52$  .

وتسمى نتيجة القياس المعبر عنها بهذه الطريقة بالقيمة البونية ( interval value ) للمقدار المدروس .

إن الثقة في النتيجة الحاصلة والبالغة ٩٥% تكفى تماماً للأعمال التحليلية العادية .



وكما يتضح من الجدول ٧ ، فإن قيمة المعامل  $t_K$  تنخفض كلما ازداد عدد الحدود في السلسلة ، إلا أن هذا الانخفاض يتم بصورة غير متساوية ، فهو يتباطأ أكثر فأكثر بعد أن يصبح  $K$  مساويا ٥ أو ٦ . وهذا يسمح بالتوصل إلى نتيجة مفادها أنه بالرغم من أن ازدياد عدد التحاليل المتوازية يرفع من دقة هذه التحاليل إلا أن اجراء أكثر من خمسة تحاليل أمر ليس له معنى لأن فيه ضياعا في الجهد والكواشف .



شكل ١٠٥ . منحنى التوزيع الطبيعي للأخطاء العرضية (قانون غاوس)  $(\bar{x} - \text{للمتوسط الحسابي للسلسلة المتغيرات} , d - \text{الانحراف} , \text{يدل الرمز} \rightarrow \text{على مجال الاحتمال الأكبر لوجود القيمة الحقيقية للمقدار المجهول})$

وبوجه عام ، تجدر الإشارة إلى أنه بناء على قانون غاوس في التوزيع الطبيعي للأخطاء العرضية فإن الانحرافات الصغيرة عن القيمة المتوسطة للنتيجة والتي تظهر على المنحنى (شكل ١٠٥) أكثر احتمالا من الانحرافات الكبيرة . وفي الشكل الممثل لمنحنى التوزيع الطبيعي للأخطاء العرضية تدرج على محور السينات القيم التالية : إلى اليمين  $\bar{x} + d$  وإلى اليسار  $\bar{x} - d$  ، كما يدرج على محور الصادات الاحتمال الموثوق لكل قيمة من قيم النتيجة . ويدل هذا المنحنى بوضوح على أن وجود النتيجة الحقيقية  $\alpha$  داخل القطاع المشار اليه بالسهم  $\rightarrow$  على محور السينات أكثر احتمالا منه خارج هذا القطاع .

اذن ، فللحصول على نتيجة موثوقة ، يجب على المحلل الكيميائي أن يراقب بانتباه جميع الظواهر التي تنشأ أثناء تنفيذ التحليل ، فيكتشف فوراً أقل انحراف عن السير الطبيعي للتحليل . ولكي يتحقق ذلك ، يجب ، قبل كل شيء ، أن يلم المحلل الكيميائي جيدا بخواص المواد المستخدمة في التحليل المعنى ، وأن تكون لديه فكرة كاملة عن جميع العمليات الكيميائية الجارية

## دليل الموضوعات

(١)

الأخطاء	الإبارة (التريق)
المطلقة ١٢	الأحماض ٣٠
النسبية ١٢	أحادية القاعدة ٣٤٩
نظريتها ٤٠٢	الأحادية ، تقدير ٣٨٥
الأدلة	تصميم العيار ٣٦٨
اختصارها ٣٦٠	تقديرها بطرائق الأكسدة والاختزال ٣١٤
الامتزائية ٣٠٧	— في محاليل الأملاح ٣٤٣
ثابت ثقلها ٢٥٥	— في المحاليل الأمائية ٣٨٥
حساب تركيزها ٣٠٣	عديدة القاعدة ٣٥٠
مطابقتها ٢٥٩ ، ٢٥٤	في المحاليل اللامائية ٣٧٢
في المعايرة بالبرومات ٢٠٩	قيمة $pH$ في المحاليل المائية ٢١٨
— — بالبروسيانات ٣٠٩	المحاليل القياسية ٢٦٥
— — بالكرومات ٢٠٧	أجهزة قياس اللون ٣٥٨
— — بالمعدلات ٣١٨	الاحتلال الموزون ٤٠٤
— — بالهود ١٨٩	الأخطاء
للأكسدة والاختزال ٢٠٨	إشارتها ٣٩٠
للتعادل ٢٥٢	تصحيحها ٣٨٩
مجال تحولها ٢٥٥	تصنيفها ٣٩٨
المختلطة ٢١٤	الدورية ٣٩٨
النظرية الأيونية ٢٥٣	الحرورية ٤٠٥ ، ٣٩٩
— اللوية ٢٥٤	الطافحة ٣٩٨
الاسطوانات المدرجة ١٣٣	في التحليل الحجمي ١٢٤ ، ٣٩٣
الأكسيموميوم ٣٧٠	في التحليل الوزني ٨ ، ١٢
الأفران الكهربائية ٣٥	في القياسات التحليلية ٣٨٩

## الأساليب

تقدير	١٧٢
تحضير محلول منه	١٥٨
الأكسدة والاختزال ، طرائق	١٥١ ، ١١٨
الكثرت	٢٣٠
دليل	٢٢٢
كالوملي	٢٢٣
المقارنة	٢٢٤
نقطة زفالي	٢٢٧
الالكتروليتات	
تحسين تركيزها	٢٤٢
الألومنيوم	
تقديره	٢١٢
تحليل ظوئيه	٢٤٣
الأليزابين الأصفر	٢٥٩
الأملح	
في المحاليل اللامائية	٢٧٢ ، ٢٨١
المعددة داخليا	٢١٦
الأومنيوم	٣٧٠
قيوساتات	٣١١
محنى معايرة هيدروكسيده	٢٤٧
الأمينات ، تقدير	٢٨٥
الأنهين ، تقدير	٢١١
الانحرافات	٤٠٢
الأنهيدريدات ، تقدير	٢٨٥
الأنولين ، تقدير	٢١١
الأنولين الحجمية	١٣٤
أوكسين	٢١٢
ايوسين	٣٠٩
اليونات ، تجميعها	٢٤٣
(ب)	
برمجات الوبتاسيوم	
تحضير محلول منها	١٥٢
تحسين حار محلولها	١٥٨
اليونات ، تقدير	٢٠٤
البرمجات ، تقدير	٣٠٩

## الوبتاسيوم

برمجات	٢٠٩
برمجات - برمجات	٢١١
بيكرومات	٢٠٧
برمجات	٢١٤
بوقة	
البورسان	٢٤
تحسينها	٢٦
الترشح	٣٠
غوش	٣٠
من اليائن	٢٤
من الكوارتر	٢٤
البولاروجرافيا الملغمة	٢٢٤
البورولوسيت ، تقدير ثاني اكسيد الحديد فيه	١٨٣
البورينديوم	٢٧٠
البيركرومات	
تقدير	٢٨٢
(ت)	
الجمع	٢٣
التحليل	
الامتصاص الذري	٢٤١
الطريقة التوصيلية	٢٢٢ ، ٢٢٧
البوتشميتري (الجهدي)	٢٢٧
البولاروجرافيا	٢٢٧
حسب أطوال الضوء المنقعة	٢٢٨
الميكروكروميتري	٢٤٠
الطرائق الاشعاعية	٢٢٧
- الآلية	٢٢٥
- الفلورية	٢٢٧
- الكيمائية	٢٢٧
- الكهربية	٢٢٧
الطيفي	٢٢٧ ، ٢٢٧
- الامتصاص	٢٢٨
- الامتصاص الذري	٢٤١
الظوري	٢٣٨
الكروماتوغرافيا	٢٢٧ ، ٢٤١

ثيوكبريتات	التحليل
المحاليل القياسية ١٩٣	الكهربائي ٢٢٨
( ج )	— الداخلي ٢٣٠ ، ٢٢٨
جهود	النوزن ٢٥٣
الأكسدة والاختزال ١٥١	المركبات الكيميائية المجهولة التركيب ٧٧
النفثك ٣٢٤ ، ٣٢٨	— المعلومة التركيب ٧٧
نصف الموجة ٢٢٦	النوزن ٥
( ح )	— الكهربائي ٢٢٧
الحجم	التحقيق
الاسمى ( الظاهري ) ١٢٥	البوتقة ٣٦
قياسه ١٢٦	حتى شبات القطعة ٣٩
الحديد	الراسب ٢٨
تقدير كميه الاجنائية ١٨٢	تدريج الألوان الحمية ١٣٦
ثلاثى الكافور تقديره فى المركبات	الترسب
الأكسودية ١٧٩	التأكد من صاهه ٨٨
ثلاثى الكافور ، تقديره فى الكبريتات ١٧٧	تصنيف طراقه ٢٩٩
— فى المركبات الاكسودية ١٧٦	شروطه ٢٢
— معايرته بالميرجنات ١٧٦	عكسية تفاعلات ٢٢
— بالكرومات ٢٠٨	فى التحليل الحجمى ٢٩٩
فوسمانات ٣١٠	— النوزن ٢٠
حرق ورقة الترفيح	التفريغ ٩٨
الحسابات	تشكل المعقدات (التعقيد ) ١١٨
فى التحليل الحجمى ١١٨	التوصية ٢٥٤
— النوزن ٣٩	توجيه الجزيئات ٢٣
الحلقة ٢٢٥	التحليل الحجمى
حمام هوائى ١٩	أطلاح ٢١٤
حمض الأساليك	تقدير ٣٦٦
تحليله ١٧٣	النهار الانتشارى (الحدى ) ٣٣٥
مطلوه ٢٧٨	( ث )
حمض الخليك	ثنائى أكسيد المنجنيز
تقديره ٣٨٦	تقديره فى الهيدروكسيدات ١٨٣
مخضى معايرته ٢٤٠	ثنائى فويل أمين ٢٠٧
حمض الفوسفوريك ، مخضى معايرته ٢٥١	— كلور الفلورسين ٣٠٨
حمض الكبريتيك	ثيوكبريتات
تحضير محاليل منه ٢٦٦	أكسدة ١٨٧
تقديره فى حمض الكبريتيك التجارى ٢٨١	تقدير ١٩٩

الرواسب	٣٨٦	النترك، تقديره
اللايوسية ٢٦، ٢٨	٢٣٥	الهيدروكلوريك، محض معايرته
وزن ٩٤	(ع)	
(ز)	خزانة التجفيف ٣٤	خطوط
زجاجة ساعة ١٦	التعادل ٢٣٥	
الزرنوخ، تقدير ١٠٩	التكافؤ ٢٣٥	
الزرنخيتات	الزئبق المتجانس ٣٣٩	
السدة ١٨٨	الخلايا الفضولية ٣٦١	
تقدير ٢٠٠	الخلية الجلفانية ٣٣٠	
الزرك، تقدير ٣٢٢	(د)	
(س)	دفتر المقبر ٤٤	دقة
سائل الغسل ٣٣	التحسين ٤٠٤	
السيكروجراف ٣٣٩	الحسابات ٤٢	
الستيلوسكوب ٣٣٩	القاس ٩	
الستيلومتر ٣٣٩	الدليل الهيدروجيني ٢١٨	
المساحات	الدوايق النحسية ١١٧، ١٢٤	
الاوتوماتية ١٣٠	تدريجها ١٣٩	
اختبارها ١٤٣	(ر)	
تدريجها ١٤٢	الراكب ٤٧، ٤٩، ٦٦	
فصلها ١٣٤	رأى بريم الفلورسين ٣٠٨	
المنجات التحليلية ٦٣	الرطوبة ١٠١	
(ش)	الرواسب	
شطف السوائل السامة ١٢٩	اعتصام ٢٦	
(ص)	البلورية ٢٤	
الصوديوم	تبريد ٩٤	
أكسالات ٢٧٣	تجفيف ٣٣	
برونات ٢٦٨	تحسين ٣٣، ٣٦، ٣٨، ٩٤	
فروكتريئات ١٩٣	تشكل ٢٣	
تقدير بيكرينات ٢٨٣	طوك ٢٥، ٢٢	
— وكرينات مما ٢٩٤	ذوبانية ٢٢، ٣٠١	
— وهيدروكسيد مما ٢٨٨	فصل ٣٢، ٩٢، ٩٩	
كرينات ٢٧٢	فصلها من المحلول ٢٨	
— تقديرها ٢٧٥	— المشرح ٣٣، ٣٧، ١١٣	
كلوريد ٣٠٦		
الصيغة المترجمة ١٣		

تقدير ٣١٥	الصفحة الزائدة ٧
المحلول القياسي من نتراته ٣٠٥	(ط)
الفلور ، تقدير ٣٤٣	الطرائق الآتية ٢٢٥
الفلورسين ٣٠٨	— التحليل الكروماتوجرافية ٣٢٧ ، ٣٤١
الفكسانال ٢٧٩	— الكيمائية الكهروكائية ٣٢٧
الفينول	— اللوى الضوى ٣٥٣
تقديره بالمعايرة بالبروم ٢١٢	— الفينكائية ٣٢٦
تقديره فى المحاليل اللامائية ٣٨٥	— الكيمائية الفينكائية ٣٢٦
الفينولات الامينية ، تقدير ٣٨٥	الطريقة البولاروجرافية ٣٣٤
الفينولفثالين ٢٥٤ ، ٢٥٧ ، ٢٦٥	طريقة التحليل الامتصاص ٣٣٧ ، ٣٤٠
(ق)	— الطيفى الكطوى ٣٢٧
قاربن	طريقة التعادل ٢١٦
بوجير — لايرت — بير ٣٥٣	ادلثها ٢٥٢
المكافئات ١١٨	تعيين نقطة التكافؤ ٢١٦
لمسيرة المعايرة ٢٤٠	المعايرة ٢١٦
القلويات	محددات المعايرة ٢٣٤
تعيين عيار محاليلها ٢٧٨	طريقة السلاسل القياسية ٣٥٥
تقدير ٢٧٣	— فولهارد ٣٠٩
محاليل ٢٧٧	— قياس التعكر ٣٤٠
القواعد	— المطابقة ٣٥٥
فى المحاليل اللامائية ٢٧٢	— تعديليف فى الوزن ٩٢
تقدير ٢٧٣	(ح)
(ك)	ماد الفس ١٥٩
كبريتيد الهيدروجين	الموازل ٤١
أكسدة ١٨٧	فى التحليل الحجمى ١٤٦
تقدير ٢٠٠	— الوزنى ٤١
الكبريتيتات	المحار
أكسدة ١٨٨	تقدير ١٥٨
تقدير ٢٠١	حساب ١٦٦
الكثافة الضوئية ٣٥٤	حسب المعينات القياسية ٣٩٥
الكرومات	— المادة القياسية ١٤٥
تقدير ٢٨٥	— المدرسة ١٤٦
— فى مزيج مع البيكربونات ٢٩٤	المعايرة ١٤٧
— مع مادة قلوية ٢٨٨	المينات القياسية ٣٩٣
الكروماتوجرافيا ٣٤٥	(ف)
	الفضة

الكروموجور ٢٥٤	سعودات ٤٠٢
الكلور	المعايرة
تقديره بالمعايرة بالفضة ٤٠٩	بالبروم ٢١١
في كلوريد الباريوم ٩٦	بالبرومات ٢٠٩
الفعال ٢٠٢	بالثيمينوم ٢١٥
كلور الهيدريدات ، تقدير ٢٨٥	بالهوسانات ٢١١
كلوريد الباريوم ، تقدير فيه ٧٨	بالسديموم ٢١٤
الكلوريدات ، تقدير ٢١١	بالفضة ٣٠١
(م)	بالمعدنات ٣٠٦
الماء	بالهيد ١٨٦
تحديد في كلوريد الباريوم ٧٨	البوتشوسية (الجهدية) ٢٤٩
الحاصل الأيوني ٢١٨	الدول روجرافية (الاسبروسية) ٢٥٠
قساوة (صبر) ٣٢٣	التوسيلية ٢٤٦
الحامات ١٢٦	العالية الفرد ٢٤٨
سلها ١,٣٦	للونية ٢٥٥
كيفية ظهها ١٢٨	المحتدل الاحمر ٢٥٩
الميكرونية ١٢٧	المفسوم
المتوسط الحسابي ٤٠١	تقديره ٢٤٢
المجففات ٣٨	— في املاحه ١٠٩
المحاليل	مدني طوس ٤٠٥
تركيز ١٤٥	الموجة البولاروجرافية ٢٣٤
قياس حجم ١٢١	الميشل الاحمر ٢٥٩ ، ٢٦٥
القياسية ١١٦	— البرتالي ٢٥٩ ، ٢٦٤
اللامائية ٣٦٩	(ن)
المختبرات ، تقدير ١٩٩ ، ٢٠١	الحاس ، تقدير ٢٠٥
المغفرات ٢٤	الخطية الايونية ٢٥٣
المخلوط الكروسي ٨٥	الخطونية ٢٢٨
المرشحات	نقطة التكافؤ ٣٠٢ ، ٣٤٦ ، ٣٥٠
حرقها ٣٤ ، ٣٧ ، ١١٣	(ر)
عديمة الرماد ٢٩ ، ٩٩	الوزن ٤٧ ، ٦٨
المسامية الزجاجية ٩٨	بواسطة الراكب ٧٣
مركبات النيترو ، تقدير ٢٨٥	— المنجات ٧١
مشتقات البنزول ، تقدير ٢١٦	طرائق ٦١
معامل	قواعد ٧٥
الانحرافات ٤٠٤	الوزنة ٦ ، ١١
التصحيح ١٤٩	

## المحتويات

ص	الباب الأول . التحليل الوزني .....	٥
٥	أ - الأسس النظرية وتقنية التحليل الوزني .....	٥
٥	بند ١ - القياسات الوزنية .....	٥
٨	بند ٢ - قواعد إجراء الحسابات .....	٨
٩	بند ٣ - العينة الوسطية .....	٩
١١	بند ٤ - الوزنة . حساب الوزنة .....	١١
١٥	بند ٥ - أخذ الوزنة .....	١٥
١٨	بند ٦ - الخابة الوزنة .....	١٨
٢٠	بند ٧ - الترسيب .....	٢٠
٢٢	بند ٨ - شروط الترسيب .....	٢٢
٢٦	بند ٩ - احتضام الراسب .....	٢٦
٢٨	بند ١٠ - فصل الراسب من المحلول .....	٢٨
٣٢	بند ١١ - تقادى الخسارة في الراسب أثناء الفصل .....	٣٢
٣٣	بند ١٢ - نزع الراسب عن المرشح . عملية التحميص .....	٣٣
٣٩	بند ١٣ - الحسابات في التحليل الوزني .....	٣٩
٤٤	بند ١٤ - دفتر المختبر .....	٤٤
٤٥	بند ١٥ - الموازين وعملية الوزن .....	٤٥
٤٧	بند ١٦ - الميزان التحليل .....	٤٧
٦٣	بند ١٧ - السجلات التحليلية .....	٦٣
٦٦	بند ١٨ - تركيب الميزان التحليل والمناية به .....	٦٦
٦٨	بند ١٩ - عملية الوزن .....	٦٨
٧٧	ب - الأعمال المخبرية .....	٧٧
٧٧	بند ٢٠ - التحضير لعملية التحليل .....	٧٧
٧٨	بند ٢١ - تعيين ماء البلور في $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ .....	٧٨
٨١	بند ٢٢ - تقدير الباريوم في كلوريد الباريوم .....	٨١
٩٤	بند ٢٣ - كيفية التسجيل في دفتر المختبر (نموذج) .....	٩٤
٩٦	بند ٢٤ - تعيين الكلور في كلوريد الباريوم .....	٩٦
١٠١	بند ٢٥ - تقدير الحديد في سلك من الفولاذ .....	١٠١
١٠٥	بند ٢٦ - تقدير الكالسيوم في كربونات الكالسيوم .....	١٠٥
١٠٩	بند ٢٧ - تقدير المنغنيز في أملاحه .....	١٠٩



١١٥	.....	الباب الثاني . معلومات أساسية حول التحليل الحجمي
١١٥	بند ١ -	مبدأ التحليل الحجمي ومقارنته بالتحليل الوزني
١١٨	بند ٢ -	الحسابات في التحليل الحجمي
١٢١	بند ٣ -	قياس الحجم
١٢٤	بند ٤ -	الأوعية الحجمية
١٣٤	بند ٥ -	غسل الأوعية الحجمية
١٣٦	بند ٦ -	تدريج الأوعية الحجمية واختيارها
١٤٥	بند ٧ -	طرائق التعبير عن تركيز المحلول
١٥١	.....	الباب الثالث . طرائق الأكسدة والاختزال
١٥١	أ -	الأسس النظرية لقواعد الأكسدة والاختزال
١٥١	بند ١ -	تصنيف طرائق الأكسدة والاختزال
١٥٢	ب -	المعايرة بالبرمنجنات
١٥٢	بند ٢ -	تحضير محلول البرمنجنات
١٥٨	بند ٣ -	تقدير عيار محلول البرمنجنات
١٧٠	بند ٤ -	كيفية التسجيل في دفتر المحرر
١٧٣	بند ٥ -	تقدير الأكسالات
١٧٣	بند ٦ -	تحليل حمض الأكساليك التجاري
١٧٦	بند ٧ -	تقدير $Fe^{2+}$ في مركبات الحديدوز
١٧٩	بند ٨ -	تقدير $Fe^{3+}$ في مركبات الحديدك
١٨٣	بند ٩ -	تقدير المؤكسدات بالمعايرة بالبرمنجنات
١٨٦	المعايرة باليود	المعيار
١٨٦	بند ١٠ -	التفاعلات الأساسية في طريقة المعايرة باليود
١٨٩	بند ١١ -	تحضير محلول اليود
١٩٣	بند ١٢ -	تحضير محلول الثيوكبريتات القياسي
١٩٩	بند ١٣ -	التقدير اليودي للمختزلات بطريقة المعايرة المباشرة
٢٠١	بند ١٤ -	التقدير اليودي للمختزلات بطريقة المعايرة المعكبة
٢٠٢	بند ١٥ -	التقدير اليودي للمؤكسدات
٢٠٥	بند ١٦ -	التقدير اليودي للتحاس
٢٠٦	بند ١٧ -	علاقة طريقة المعايرة باليود بطرائق المعايرة الأخرى
٢٠٧	طرائق أخرى للمعايرة بالأكسدة والاختزال	د -
٢٠٧	بند ١٨ -	المعايرة بالكرومات

٢٠٩	بند ١٩ - المعايرة بالبرومات .....
٢١١	بند ٢٠ - طريقة البرومات - البروميد (المعايرة بالبروم) .....
٢١٤	بند ٢١ - استخدام اليودات وأملاح السريوم والتيتانيوم في مطيرات الأكسدة والاختزال .....
٢١٦	الباب الرابع . طريقة التبادل .....
٢١٦	أ - الأسس النظرية لطريقة التبادل .....
٢١٦	بند ١ - خصائص تعيين نقطة التكافؤ في طريقة التبادل .....
٢١٧	بند ٢ - $[H^+]$ و $[OH^-]$ في المحاليل المائية للالكتروليتات .....
٢١٨	بند ٣ - قيم الـ pH لمحاليل الأحماض والقواعد القوية .....
٢٢٢	بند ٤ - قيم الـ pH لمحاليل القواعد والأحماض الضعيفة .....
٢٢٥	بند ٥ - قيم الـ pH لمحاليل الأملاح المحطمة .....
٢٣٠	بند ٦ - قيم الـ pH لمحاليل الأحماض والقواعد في وجود الأملاح المشتقة منها .....
٢٣٤	بند ٧ - منحنيات المعايرة .....
٢٣٥	بند ٨ - منحني معايرة حمض قوى بقاعدة قوية .....
٢٤٠	بند ٩ - منحني معايرة حمض ضعيف بقاعدة قوية .....
٢٤٧	بند ١٠ - منحني معايرة قاعدة ضعيفة بحمض قوى .....
٢٤٩	بند ١١ - مقارنة منحنيات المعايرة .....
٢٥٢	بند ١٢ - الأدلة المستخدمة في طريقة التبادل .....
٢٥٨	بند ١٣ - تعيين pH الوسط بواسطة الأدلة .....
٢٦٥	ب - الأعمال المخبرية .....
٢٦٥	بند ١٤ - المحاليل القياسية للأحماض .....
٢٦٨	بند ١٥ - تعيين عيار محلول الحمض .....
٢٧٣	بند ١٦ - تقدير كمية المادة القلوية في المحلول .....
٢٧٥	بند ١٧ - تقدير NaOH في الصودا الكاوية .....
٢٧٧	بند ١٨ - تحضير محلول من القلوى وتعيين عياره .....
٢٨١	بند ١٩ - تقدير $H_2SO_4$ في حمض الكبريتيك التجاري .....
٢٨٣	بند ٢٠ - تقدير البيكربونات .....
٢٨٥	بند ٢١ - تقدير الكربونات .....
٢٨٨	بند ٢٢ - تحليل مزيج من الكربونات وقاعدة قوية .....
٢٩٤	بند ٢٣ - تحليل مزيج من الكربونات والبيكربونات .....
٢٩٩	الباب الخامس . طرائق الترسيب وتكوين المعقدات .....
٢٩٩	أ - أسس طرائق الترسيب .....
٢٩٩	بند ١ - تصنيف طرائق الترسيب .....

ب -	المعايرة بالفضة .....	٣٠١
	بند ٢ - معلومات عامة .....	٣٠١
	بند ٣ - تعيين نقطة التكافؤ في طريقة الترسيب .....	٣٠٢
	بند ٤ - تحضير المحلول القياسي من نترات الفضة .....	٣٠٥
ج -	المعايرة بالثيوسيانات (طريقة فولهارد) .....	٣٠٩
	بند ٥ - معلومات عامة . تحضير المحلول القياسي .....	٣٠٩
	بند ٦ - تقدير أيونات الكلوريد بطريقة المعايرة بالثيوسيانات .....	٣١١
	بند ٧ - تقدير الفضة بطريقة المعايرة بالثيوسيانات .....	٣١٥
د -	المعايرة بالمحددات .....	٣١٦
	بند ٨ - أسس المعايرة بالمحددات .....	٣١٦
	بند ٩ - تحضير المحلول القياسي من EDTA وتعيين عياره .....	٣٢١
	بند ١٠ - تقدير أيونات المنيوم في محلول الاختبار (اختبار عيار محلول EDTA) .....	٣٢٢
	بند ١١ - تقدير الزنك في مادة تجارية .....	٣٢٢
	بند ١٢ - تقدير الصلابة الكلية للماء (عسر الماء hardness of water ) .....	٣٢٣
الباية السادسة . الطرائق الفيزيائية والكيميائية المستخدمة في التحليل الكمي .....		
أ -	تصنيف طرائق التحليل الفيزيائية والكيميائية الفيزيائية .....	٣٢٦
	بند ١ - خصائص طرائق التحليل الفيزيائية والكيميائية الفيزيائية .....	٣٢٦
	بند ٢ - طرائق التحليل الكيميائية الكهربائية .....	٣٢٧
	بند ٣ - طرائق التحليل الطيفي .....	٣٣٧
	بند ٤ - طرائق الفصل الكروماتوغرافية .....	٣٤١
ب -	الطرائق الكيميائية الفيزيائية في تعيين نقطة التكافؤ أثناء المعايرة .....	٣٤٦
	بند ٥ - المعايرة التوصيلية .....	٣٤٦
	بند ٦ - المعايرة العالية التردد .....	٣٤٨
	بند ٧ - المعايرة الجهدية .....	٣٤٩
	بند ٨ - المعايرة الأسيمومترية .....	٣٥٠
	بند ٩ - المعايرة السبكروموتومترية .....	٣٥٢
ج -	التحليل اللوني الضوئي .....	٣٥٣
	بند ١٠ - خصائص طرائق التحليل اللوني الضوئي .....	٣٥٣
	بند ١١ - خواص طرائق التحليل اللوني الضوئي .....	٣٥٥

بند ١٢ - أجهزة قياس اللون ..... ٣٥٨

بند ١٣ - أجهزة قياس اللون الضوئية ..... ٣٦١

د - الأعمال المخبرية ..... ٣٦٤

بند ١٤ - تقدير كمية أيونات الحديدك بطريقة المطابقة (المطابقة اللونية) ..... ٣٦٤

بند ١٥ - تقدير كمية التيتانيوم ..... ٣٦٦

الباب السابع . مبادئ معايرة المحاليل اللامائية ..... ٣٦٩

بند ١ - مفهوم المحاليل اللامائية ..... ٣٦٩

بند ٢ - المفهوم الحديث للأحماض والقواعد والأملاح ..... ٣٧٢

بند ٣ - تأثير المذيب على خواص المادة المذابة ..... ٣٧٤

بند ٤ - المعايرة الحمضية القاعدية في المحاليل اللامائية ..... ٣٧٩

بند ٥ - معايرات الأكسدة والاختزال في المحاليل اللامائية ..... ٣٨٠

بند ٦ - طرائق تقدير الأملاح في المحاليل اللامائية ..... ٣٨١

بند ٧ - أمثلة على معايرة المحاليل اللامائية ..... ٣٨٤

الباب الثامن . الأخطاء في القياسات التحليلية ..... ٣٨٩

بند ١ - المفهوم والخطأ ..... ٣٩٩

بند ٢ - معادلة الأخطاء ..... ٣٩٢

بند ٣ - تصنيف الأخطاء ..... ٣٩٨

بند ٤ - معالجة نتائج عدد من القياسات ..... ٣٩٩

دليل الموضوعات ..... ٤٠٦







Bibliotheca Alexandrina



0397465